

Electroluminescent element and its producing method

Patent number:	CN1327360 (A)	Also published as:
Publication date:	2001-12-19	CN1263352 (C)
Inventor(s):	DAIGO AOKI [JP]; MASAHIKO OKAB [JP]; HIRONORI OHAGASHI [JP]	EP1128438 (A1)
Applicant(s):	DAINIPPON PRINTING CO LTD [JP]	US2001022497 (A1)
Classification:		US6573650 (B2)
- international:	H05B33/14; H01L27/32; H01L51/00; H01L51/56; H05B33/14; H01L27/28; H01L51/00; H01L51/50; (IPC1-7): H05B33/12; H05B33/10	TW538540 (B)
- european:	H01L51/00A4	more >>
Application number:	CN20011017383 20010223	
Priority number(s):	JP20000045566 20000223; JP20000070493 20000314; JP20000124063 20000425	

Abstract not available for CN 1327360 (A)

Abstract of correspondent: EP 1128438 (A1)

An EL device comprising a first electrode, an EL layer formed on the first electrode, and a second electrode formed on the EL layer, wherein at least one layer of a material whose wettability changes when light is applied thereto is formed. The invention provides EL devices that can be simply produced, and processes for producing the same.

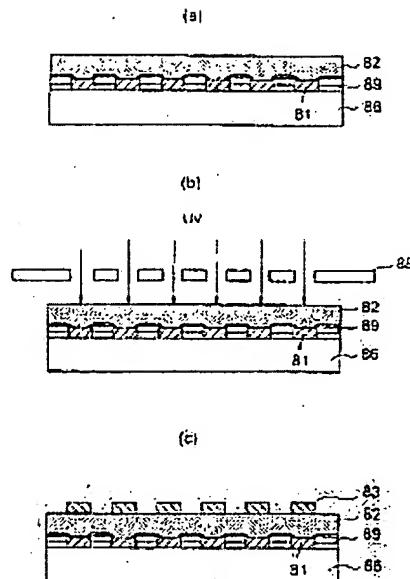


FIG.8

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H05B 33/12

H05B 33/10

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01117383.1

[43]公开日 2001年12月19日

[11]公开号 CN 1327360A

[22]申请日 2001.2.23 [21]申请号 01117383.1

[30]优先权

[32]2000.2.23 [33]JP [31]45566/2000

[32]2000.3.14 [33]JP [31]70493/2000

[32]2000.4.25 [33]JP [31]124063/2000

[71]申请人 大日本印刷株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 青木大吾 冈部将人 小林弘典

山本学 三好建也 新井浩次

岸本比吕志

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 杨丽霞

权利要求书6页 说明书30页 附图页数6页

[54]发明名称 电致发光元件及其制造方法

[57]摘要

本发明提供一种可简便制造的EL元件及其制造方法,EL元件是至少由第1电极、在该第1电极上形成的EL层和在该EL层上形成的第2电极所形成的EL元件,至少形成1层由光照射产生润湿性变化成分层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

- 1.一种 EL 元件，其特征在于：是至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成的 EL 层、和在该 EL 层上形成的第 2 电极所形成的 EL 元件，至少形成 1 层由光照射产生润湿性变化的成分层。
- 2.根据权利要求 1 记载的 EL 元件，其特征在于：上述第 1 电极是在基质材料上形成的电极，上述由光照射产生润湿性变化成分层是含有光催化剂层，上述含光催化剂层在上述基质材料和第 2 电极之间的任何位置上至少形成 1 层。
- 3.根据权利要求 2 记载的 EL 元件，其特征在于：上述含光催化剂层的膜厚为 50—2000Å。
- 4.根据权利要求 2 记载的 EL 元件，其特征在于：上述含光催化剂层在上述第 1 电极和上述 EL 层之间形成。
- 5.一种使用权利要求 1 记载的 EL 元件形成的全色显示的显示装置。
- 6.根据权利要求 1 记载的 EL 元件，其特征在于：该 EL 元件是上述第 1 电极是形成图案状的电极、上述 EL 层，至少由与上述第 1 电极的图案相对应，在第 1 电极上形成的发光层所形成，上述第 2 电极是在发光层上形成图案状的电极的 EL 元件，上述发光层是利用由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分和非曝光部分中润湿性差异所形成。
- 7.根据权利要求 6 记载的 EL 元件，特征在于：上述 EL 层是由与上述第 1 电极的图案相对应，在第 1 电极上形成的数层发光层，和在各发光层的边界部分形成的隔离层所形成，形成至少 1 个利用由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分和非曝光部分中润湿性差异所形成的上述发光层、上述隔离层。
- 8.根据权利要求 6 记载的 EL 元件，特征在于：上述发光层是在上述电极上，通过缓冲层，电荷输送层中至少 1 层，所形成。
- 9.根据权利要求 6 记载的 EL 元件，特征在于：上述由光照射产生润湿性变化成分层，曝光部分是高亲水性的，非曝光部分是疏水性的。
- 10.根据权利要求 6 记载的 EL 元件，特征是上述由光照射产生润湿性变化成分层是至少由光催化剂和粘合剂形成的含光催化剂层。
- 11.根据权利要求 10 记载的 EL 元件，特征是在上述含光催化剂层中的光催化剂是二氧化钛。

- 12.根据权利要求 10 记载的 EL 元件,特征是上述含光催化剂层中的粘合剂是将氯、或烷氧硅烷进行水解和缩聚得到的有机聚硅氧烷。
- 13.根据权利要求 10 记载的 EL 元件,特征是上述含光催化剂层中的粘合剂是将反应性硅酮进行交联得到的有机聚硅氧烷。
- 5 14.根据权利要求 1 记载的 EL 元件, 特征是上述由光照射产生的润湿性变化成分层是由有机高分子树脂形成。
- 15.根据权利要求 1 记载的 EL 元件, 特征是, 上述由光照射产生润湿性变化成分层是含光催化剂层, 可进行和上述第 1 电极、第 2 电极中任何电极图案形状不同图案的发光显示。
- 10 16.根据权利要求 15 记载的 EL 元件, 特征是, 在上述含光催化剂层上具有至少 1 层图案状的缓冲层、电荷注入层、电荷输送层或发光层, 可显示与该图案形状相对应的发光图案。
- 15 17.根据权利要求 15 记载的 EL 元件, 特征是该 EL 元件中上述第 1 电极或第 2 电极中任何一个阳极, 在上述阳极上具有含光催化剂层、在上述含光催化剂层上具有图案状的空穴注入层、在上述空穴注入层上具有发光层的 EL 元件, 可显示与上述空穴注入层的图案相对应的发光图案。
- 18.根据权利要求 15 记载的 EL 元件, 特征是在上述含光催化剂层上具有至少 1 层的绝缘图案层、可显示与不存在上述绝缘层图案部分相对应的发光图案。
- 19.根据权利要求 18 记载的 EL 元件, 特征是上述绝缘层由紫外线固化树脂形
20 成。
- 20.根据权利要求 1 记载的 EL 元件, 特征是上述第 1 电极是在基质材料上形成的电极、上述由光照射产生润湿性变化成分层是含光催化剂层, 上述含光催化剂层在基质材料和第 2 电极之间的任何位置上至少形成 1 层, 上述含光催化剂层含有提高发光特性的物质。
- 25 21.根据权利要求 20 记载的 EL 元件, 特征是在上述含光催化剂层上部分地形成至少 1 层绝缘层。
- 22.根据权利要求 21 记载的 EL 元件, 特征是在上述含光催化剂层上部分地形成至少 1 层由光固化树脂或热固化性树脂形成的绝缘层, 将上述绝缘层部分作为非发光部分。
- 30 23.根据权利要求 20 记载的 EL 元件, 特征是上述提高发光特性的物质由金属

盐形成。

24. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由光照射产生润湿性变化成分层、在上述由光照射产生润湿性变化成分层上形成的第 1 电极、在该第 1 电极上形成的 EL 层、在该 EL 层上形成的第 2 电极所形成 EL 元件的制造方法，包括以下工序，即，上述由光照射产生润湿性变化成分层按图案状进行曝光、形成由润湿性不同产生图案的工序、在上述由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分上，涂布第 1 电极形成液，形成上述形成图案的第 1 电极工序、在上述第 1 电极上形成 EL 层的工序、和在上述 EL 层上形成第 2 电极的工序。

25. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成的由光照射产生润湿性变化成分层、在由光照射产生润湿性变化成分层上形成的 EL 层、在该 EL 层上形成的第 2 电极所形成的 EL 元件制造方法，包括以下工序，即，在上述第 1 电极上形成由光照射产生润湿性变化成分层的工序、将上述由光照射产生润湿性变化成分层按图案状进行曝光，形成由润湿性不同产生图案的工序、在上述由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分上，涂布 EL 层形成液，形成上述形成图案的 EL 层的工序、和在该 EL 层上形成第 2 电极的工序。

26. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成的 EL 层、在该 EL 层上形成的由光照射产生润湿性变化成分层、在由光照射产生润湿性变化成分层上形成的第 2 电极所形成的 EL 元件制造方法，包括以下工序，即，在上述第 1 电极上形成上述 EL 层的工序、在上述 EL 层上形成由光照射产生润湿变化成分层的工序、将由光照射产生润湿性变化成分层按图案状进行曝光，形成由润湿性差异产生图案的工序、和在上述由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分上涂布第 2 电极形成液，形成上述形成图案的第 2 电极工序。

27. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成的第 1EL 层、在该第 1EL 层上形成的由光照射产生润湿性变化成分层、在由光照射产生润湿性变化成分层上形成的第 2EL 层、在该第 2EL 层上形成第 2 电极所形成 EL 元件的制造方法，包括以下工序，即，在上述第 1 电极上形成上述第 1EL 层的工序、在上述 1EL 层上形成由光照射产生润湿性变化成分层的工序、将由光照射产生的润湿性变化成分层按图案状进行曝光、形成由润湿性差异产生图案的工序、在由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分上涂布第 2EL 层形成液，形成上述形成图案的第 2EL 层的工序、和在上述第 2EL 层上形成第 2 电极的工序。

28. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成的由光照射产生润湿性变化成分层、在由光照射产生润湿性变化成分层上形成的 EL 层、在该 EL 层上形成第 2 电极所形成的 EL 元件制造方法，包括以下工序，即，在上述第 1 电极上形成由光照射产生润湿性变化成分层的工序、将由光照射产生润湿性变化成分层按图案状进行曝光，形成由润湿性差异产生图案的工序、在由光照射产生润湿性变化成分层的曝光部分上涂布绝缘层形成液，形成上述形成图案绝缘层的工序、在设置了上述绝缘层的由光照射产生润湿性变化成分层上涂布 EL 层形成液，形成 EL 层的工序、在上述 EL 层上形成第 2 电极的工序。
29. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由第 1 电极、在该第 1 电极上形成由光照射产生的润湿性变化成分层、在由光照射产生的润湿性变化成分层上形成的隔离层和发光层、和在该发光层上形成的第 2 电极所形成的 EL 元件制造方法，包括以下工序，即，在图案状的第 1 电极上，形成由光照射产生润湿性变化成分层的积层后，在第 1 电极图案之间的边界部分，使用第 1 电极图案的阴性图案进行图案曝光，在由光照射产生润湿性变化成分层上形成图案的工序、利用上述光照射部位和没有光照射部位各表面润湿性的差异，在上述第 1 电极图案的边界部分形成隔离层积层的工序、接着，全面光照射后，在上述隔离层间形成发光层积层的工序、在上述发光层和上述隔离层上形成图案状第 2 电极积层的工序。
30. 一种 EL 元件的制造方法，特征是，至少由光照射产生润湿性变化成分层、在由光照射产生润湿性变化成分层上形成的第 1 电极和隔离层、在该第 1 电极上形成的发光层、在该发光层和隔离层上形成的第 2 电极所形成的 EL 元件制造方法，包括以下工序，即，在由光照射产生润湿性变化成分层上形成图案状第 1 电极的工序、利用光照射产生润湿性变化成分层和图案状第 1 电极的表面润湿性差异，在上述图案状第 1 电极上部形成发光层积层的工序、接着、将图案状的第 1 电极间的边界部分，由光照射产生润湿性变化成分层进行光照射后，在该部位上形成隔离层积层的工序、和在上述发光层和上述隔离层上形成图案状第 2 电极积层的工序。
31. 根据权利要求 24 或 30 记载的 EL 元件制造方法，特征是包括予先在基质材料上形成由光照射产生润湿性变化成分层的工序。
32. 根据权利要求 25~29 中任一项记载的 EL 元件制造方法，特征是包括予先在基质材料上形成上述第 1 电极的工序。

33.根据权利要求 24~30 中任一项记载的 EL 元件制造方法，特征是由光照射产生润湿性变化成分层是含光催化剂层。

5 34.根据权利要求 24 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述第 1 电极形成液的溶剂是极性溶剂，涂布上述第 1 电极形成液可按下列方法中的任一种方法进行，即，旋转涂布法、喷墨法、浸渍法、刮刀涂布法、印刷法、分散法和向上述含光催化剂层滴加法。

10 35.根据权利要求 25 记载的 EL 元件制造方法，特征是涂布上述 EL 层形成液可按下列方案中的任一种方法进行，即，旋转涂布法、喷墨法、浸渍涂布法、刮刀涂布法、印刷法、分散法和向上述含光催化剂层滴加法。

15 36.根据权利要求 26 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述第 2 电极形成液的溶剂是极性溶剂，涂布上述第 2 电极形成液可按下列方法中的任一种方法进行，即，旋转涂布法、喷墨法、浸渍涂布法、刮刀涂布法、印刷法、分散法和向上述含光催化剂层滴加法。

20 37.根据权利要求 24 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述第 1 电极形成液涂布后的第 1 电极图案形成可按以下方法中的一种方法进行，即，在第 1 电极形成液固化前，将上述光照射产生润湿性变化成分层进行倾斜的方法、利用吹拂空气的方法和固化后贴付粘接带再剥离的方法。

25 38.根据权利要求 25 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述 EL 层形成液涂布后的 EL 层图案形成可按上述方法中的一种方法进行，即，在 EL 层形成液固化前，将光照射产生润湿性变化成分层进行倾斜的方法、吹拂空气的方法和固化后贴付粘接带再剥离的方式。

39.根据权利要求 26 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述第 2 电极形成液涂布后的第 2 电极图案形成可按上述方法中的一种方法进行，即，在第 2 电极形成液固化前，将光照射产生润湿性变化成分层进行倾斜的方法，吹拂空气的方法和在固化后贴付粘接带再剥离的方法。

40.根据权利要求 27 记载的 EL 元件制造方法，特征是，上述第 2EL 层形成液涂布后的 EL 层图案形成可按上述方法中的一种方法进行，即，在第 2EL 层形成液固化前，将光照射的润湿性变化成分层进行倾斜的方法，吹拂空气的方法和固化后贴付粘接带再剥离的方法。

30 41.根据权利要求 24~27 中任一项记载的 EL 元件制造方法，特征是利用真空

成膜形成第1电极、第2电极、EL层中的至少1层后，利用贴付粘接带再剥离的方法进行图案形成。

42.根据权利要求33记载的EL元件制造方法，特征是上述含光催化剂层，没光照射部位是疏水性和/或疏油性的，光照射部位是提高了润湿性的。

5 43.根据权利要求25或27记载的EL元件制造方法，特征是上述EL元件是全色显示的显示装置，与上述含光催化剂层的润湿性差异产生的图案相对应，形成显示像素。

10 44.根据权利要求25或27记载的EL元件制造方法，特征是上述第1电极和第2电极是图案状的电极、上述EL层是发光层，上述光照射是根据第1电极的图案进行图案曝光。

45.根据权利要求25、27、29和30任一项记载的EL元件制造方法，特征是相隔缓冲层、电荷输送层中至少1层，使上述发光层形成积层。

15 46.根据权利要求25、27、29和30中任一项记载的EL元件制造方法，特征是上述发光层或隔离层的积层工序，可利用喷墨法、均匀涂布法和图案印刷法中的一种方法进行。

47.根据权利要求25、27、29和30中任一项记载的EL元件制造方法，特征是上述发光层或隔离层的积层工序，是利用真空成膜法进行，而且，将润湿性变化成分层的未光照射部位的膜剥离下来。

20 48.根据权利要求28记载的EL元件制造方法，特征是上述绝缘层由紫外线固化树脂形成。

49.根据权利要求24~27中任一项记载的EL元件制造方法，特征是上述含光催化剂层含有提高发光特性物质。

说 明 书

电致发光元件及其制造方法

5 本发明是关于电致发光元件（本说明书中也称作 EL 元件），特别是关于可在显示装置中使用的有机薄膜 EL 元件，及其制造方法。

EL 元件作为自发光的面状显示元件的应用受到广泛注意，其中，将有机物质用作发光材料的有机薄膜 EL 显示，即使施加 10V 以下电压，也能实现高辉度发光，发光效率很高，以单纯的元件结构也能发光，并期望应用于高精密的
10 全色显示或使特定图案发光显示的广告，和其他价格低廉简易显示用的显示。

因此，在实际制造使用 EL 元件的显示装置时，需要电极和有机 EL 层形成图案，典型讲需要光石印工序（フォトリソグラフィ）和利用复杂的图案成膜装置形成图案的工序，从而带来工序的复杂化和费用上升。在利用掩膜蒸镀使有机 EL 材料形成图案的方法中，需要高昂的真空装置，而且存在合格率低
15 下，费用升高的问题。另一方面，利用喷墨法形成图案的方法。虽然工序比较简单，但存在合格率低下和膜厚均匀性恶化的问题。在要求广告用 EL 元素等多种形状和大面积化时，存在的问题是生产率明显低下。

这样，在 EL 元件，特别是有机 EL 显示装置制造中，为了对电极、有机
20 EL 层和绝缘层等进行形成图案，工序数非常之多、合格率、生产率、成本等方面仍拥有很多的课题。为了提高显示性能，最重要的是提高发光层的图案精度，所以要求在电极上准确配置发光层，而且也要求均匀配置膜厚度。

本发明的目的是提供能更为简便地制造的 EL 元素及其制造方法，特别是提供发光层、隔离层等构成层获得准确图案精度，同时发光均匀性优良的 EL 元件，及其制造方法。

25 本发明者们发现，在利用光照射产生润湿性变化的成分层上进行图案曝光，形成由润湿性差异产生的图案，利用这种图案形成 EL 层、隔离层、绝缘层、第 1 电极或第 2 电极等，从而可解决上述课题，并完成了本发明。

因此，本发明 EL 元件的特征是，该 EL 元件是至少由第 1 电极、在上述第
1 电极上形成的 EL 层，和在上述 EL 层上形成的第 2 电极形成的 EL 元件，至
30 少形成 1 层由光照射产生润湿性变化的成分层。

- 图1是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图2是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图3是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图4是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 5 图5是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图6是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图7是本发明EL元件的一例结构示意断面图。
 图8是本发明EL元件的一例制造方法说明图。
 图9是本发明EL元件的一例制造方法说明图。
 10 图10是本发明EL元件的一例制造方法说明图。
 图11是例D-1中EL元件的发光特性表示图。

EL元件

如上所述，本发明的EL元件特征是至少由第1电极、在上述第1电极上形成的EL层、和在上述EL层上形成的第2电极所形成的EL元件，至少形成1层
 成的EL层、和在上述EL层上形成的第2电极所形成的EL元件，至少形成1层
 15 由含有光催化剂层等光照射产生润湿性变化的成分层。本发明EL元件通常可含有
 用于EL元件的某些任意层。当EL元件是将细微象素形成图案的全色显示的显示
 时，本发明的效既大又好。

—第1种方案—

图1是本发明EL元件的一例断面图，结构是在基质材料1上，依次由第1
 20 电极2、含光催化剂层3、EL层5和第2电极6形成积层，在含光催化剂层3中
 的润湿性变化部分3'和EL层5之间，形成另一EL层4。

—第2种方案—

图2是用于说明本发明第2方案中的第1种EL元件的断面图。图中21是图
 案状第1电极、24是图案状第2电极、22是润湿性变化成分层、23是发光层、
 25 26是基质材料、29是绝缘层。

如图2所示，本发明的第1种EL元件结构是在2个图案状电极21、24间夹持着与该图案相对应的发光层23，而且，在图案电极21和发光层23之间形成润湿变化的成分层22。

润湿性变化的成分层22是，在设有第1电极21和绝缘层29的基质材料26
 30 上形成积层后，其表面使用和第1电极21相同的图案掩膜或者曝光部分使用比电

极图案更宽阔的掩膜，由光照射形成图案，位于图案状第 1 电极 21 上的润湿性变化成分层 22 的表面，作为由光照射提高相对积层材料的表面润湿性的光照射部位，或者，作为在没有设置图案状第 1 电极 21 部位的润湿性变化成分层 22 的表面不被光照射的部位，形成图案。同样，利用在光照射部位和不进行光照射部位中，相对于积层材料的形成发光层材料的表面润湿性差异，发光层 23 形成图案。这时以防止短路为目的，最好将形成图案的电极 21 边缘部分和电极 21 之间，用绝缘层 29 复盖住。

以下根据图 3 说明本发明第 2 方案中第 2 种 EL 元件。图 3 所示的 EL 元件是在第 1EL 元件中的发光层 33 边界部分，设置隔离层 37，由隔离层更能防止电极间导通。形成隔离层的材料，可使用具有 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上电阻的有机高分子材料，最好使用紫外线固化型树脂。通过将隔离层着色成黑色等暗色，可获得更鲜明的显示。隔离层 37 的膜厚为 $0.1\sim10 \mu \text{m}$ ，最好为 $1\sim2 \mu \text{m}$ 。

图 3 所示的 EL 元件，在将电极 31 和绝缘层 39 形成图案后，形成润湿性变化成分层 32。接着，将没有形成电极图案的部位图案曝光形成光照射部位，通过均匀涂布等涂布形成隔离层材料等时，可在光照射部位上仅由形成隔离层的材料形成积层。之后，作为形成隔离层的材料，使用紫外线固化型树脂时，进行均匀曝光，使形成隔离层的材料固化，同时，将电极图案上的润湿性变化成分层变换为光照射部位。接着，通过利用喷墨方式等，和图 2 一样涂布发光层，形成发光层，制得和图 2 一样的 EL 元件。这时，将防止电极 21 间的交替失真为目的，最好将形成图案的电极 21 边缘部分和电极 21 之间用绝缘层 39 复盖。

图 4 在基质材料 46 上设置了图 2EL 元件中的润湿性变化成分层 42，图案精度同样优良。也可将润湿性变化成分层 42 设在发光层 43 上，关于润湿性变化成分层的配置，仅限于不阻碍电荷注入性，对其配置没有限定，可以是 1 层，也可以是多层。

图 4 中所示的 EL 元件是在基质材料 46 上均匀形成润湿性变化成分层 42 后，再将形成电极部分进行图案曝光后，将电极材料用喷镀法进行图案蒸镀。接着，利用均匀涂布法涂布形成发光层的材料时，可在电极上只形成功发光层。随后，进行图案曝光，将发光层间的边界部分变换为光照射部位后，利用喷墨法等涂布形成隔离层的材料，形成隔离层，制得和图 2 一样的 EL 元件。图 4 所示的 EL 元件，和图 2、图 3 所示的 EL 元件一样，具有良好的图案精度，同时，由电极 41、44

向发光层的电荷注入优良，发光效率很高。

发光层，例如可以是单色的并形成图案的，也可以在各个润湿性变化成分层上形成积层，交替依次配列 R、G、B 各种发光层，而形成全色结构。各个发光层可形成以下形态，(1) 阳极 / 润湿性变化成分层 / 空穴注入层（缓冲层）/ 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层（缓冲层）/ 阴极、(2) 阳极 / 空穴注入层（缓冲层）/ 发光层 / 电子输送层 / 电子注入层（缓冲层）/ 润湿性变化成分层 / 阴极。

在上述(1)、(2)的形态中，可以是组合有各功能的材料，兼作电荷注入层、电荷输送层、发光层的各个层，而不必分别设置各个层，作为具有各个功能材料的混合形态也可以兼用。

10 一第3种式样—

本发明的 EL 元件，可进行与对置电极中任何一个图案形状不同的图案发光显示。这时，电极没有必要形成图案，制造可简便化。本发明的 EL 元件，在对置电极之间可至少具有 1 层含光催化剂层，该层是为简化制造而设计的层，虽然也有由绝缘性材料形成的情况，但是，即使在意外情况下也不会损害 EL 元件的发光性能。

本发明的 EL 元件的图案发光，第一可以是在含光催化剂层上将 EL 层形成图案，使图案化的 EL 层发光的方式。该 EL 层，作为其下位概念，是含有电荷注入层（空穴和电子注入层）、电荷输送层（空穴和电子输送层）以及发光层，形成图案的可以是电荷注入层、电荷输送层或发光层中的至少 1 层。例如，阳极上具有含光催化剂层，上述含光催化剂层上具有图案状的空穴注入层，在上述空穴注入层上不仅是上述图案而是全面具有发光层的 EL 元件。通过使一部分发光层形成图案，同时全面形成与该形成图案的发光层不同颜色的发光层，既可以全面发光，又可以组合其中的图案发光。

本发明的 EL 元件的图案发光，第二也可以是在含光催化剂层上将绝缘层形成图案，使没有绝缘部分的 EL 层发光的方式。

图 5 是本发明 EL 元件的一例结构示意断面图，在基质材料 1 上依次设置第 1 电极 52、含光催化剂层 53 和第 2 电极 55，在第 2 电极 55 和含光催化剂层 53 之间，仅在图案发光部分上设置发光层 54。在这样的 EL 元件中，通过适当选择含光催化剂层 53 的厚度和材料等条件，既可以防止第 1 电极 52 和第 2 电极 55 之间的意外导通，又可以使电荷通过含光催化剂层注入发光层内进行发光。

图6是本发明EL元件的另一例结构示意断面图，在基质材料61上依次设置第1电极62、含光催化剂层63、发光层64和第2电极65，在发光层64和含光催化剂层63之间，仅在图案发光部分上设置电荷注入层66。在这样的EL元件中，典型地是形成电荷注入层的部分发光，没有形成的部分不发光的EL元件，也可以是形成电荷注入层的部分发光，没有形成的部分发微弱光的EL元件。

若形成其他的发光层，取代图6的形成图案的电荷注入层，也可以在该发光层和全面形成的发光层上进行2种颜色的发光显示。

图7是本发明EL元件的又一例结构示意断面图，在基质材料71上依次设置第1电极72、含光催化剂层73和第2电极75，在第2电极75和含光催化剂层73之间，仅在不发光的部分上设置图案状绝缘层79，全面设置发光层74。

作为本发明EL元件的用途，有各种各样的用途，例如，门牌、布告牌、指路显示标记、紧急警告用标记、道路标识、时钟和仪表显示用固定文字、价格牌、项目单、日照广告、明信片、问候卡（グリーティングカード）、预付（プリペイド）卡、纸类显示、电子书籍、照明、游艺设施和聚会场中的玩具、文字标记的显示、广告视板和日历、显示器、区域地图或地图标记等，特别是显示图案的、或图案（掩膜）形状，在其上能有效显示某种意义。

—第4种式样—

本发明的EL元件，在第1种式样中，上述含光催化剂层也可以含有提高发光特性的物质。

20 由光照射产生润湿性变化成分层

本发明中使用的由光照射产生润湿性变化成分层，举例示出含有以氧化钛等光半导体为代表的狭义光催化剂的含光催化剂层和特定的有机高分子层等。本说明书中，作为含有这些与由光照射产生润湿性变化成分层一样的广义概念，有时使用含光催化剂层这一用词。

25 含光催化剂层

（含光催化剂层）

本发明中，所谓含光催化剂层，是指利用光照射，可使润湿性后来发生变化的层和已经发生变化的层。所谓光催化剂，只要是能引起这种变化，任何物质都可以。含光催化剂层，通过图案状曝光，可以因润湿性变化形成图案。典型地讲，
30 不进行光照射部位是疏水性和防油性的，而光照射的部位则形成很高的亲水性和

/ 或亲油性。本发明中，利用含光催化剂层表面的润湿性差异产生的图案，可简便地在含光催化剂层上形成质量优良的设置层（EL 层、第 1 电极、第 2 电极等）的图案。

—第 1~3 种方案—

5 本发明的含光催化剂层，若在基质材料和第 2 电极之间，可设置在任何位置上，例如，基质材料和第 1 电极之间，第 1 电极和 EL 层之间、由数层 EL 层形成时，这些 EL 层间或 EL 层和第 2 电极之间。其中，含光催化剂层最好设置在第 1 电极和 EL 层之间，将 EL 层形成图案。含光催化剂层不只 1 层，也可形成数层，这时，很容易在含光催化剂层上形成数层图案，而且能保证高质量。

10 含光催化剂层的膜厚，当过薄时，不能明确发现润湿性的差异，难以形成图案，过厚时，又防碍空穴或电子的输送，会给 EL 元件的发光带来恶劣影响，所以最好为 $50\sim2000\text{\AA}$ ，更好为 $100\sim1000\text{\AA}$ 。

15 含光催化剂层的厚度，虽然可取为 $50\sim2000\text{\AA}$ 的范围，但在图 2 所示的第 1 种 EL 元件中，含光催化剂层 22 作为发光层 23 的形成图案层，而发挥功能，同时，利用其绝缘性，作为防止电极 21、24 之间导通的层，也发挥功能。一般的情况，在 EL 元件中，发光层的膜厚与电极层相比，是非常薄的膜，虽然存在问题，例如由蒸镀形成的电极层，因凹凸不平很容易在电极 21、24 之间产生导通。但是通过设置润湿性变化成分层，即可防止这一问题。然而，当考虑到发光层 23 的发光效率时，在施加电压时，必须确保能从电极 21、24 向发光层 23 的电荷注入性，因此，润湿性变化成分层的膜厚是能注入电荷的膜厚度，最好在 1000\AA 以下，可取为 $100\sim1000\text{\AA}$ 之间。如下述，通过缓冲层和电荷输送层，使发光层在电极上形成图案时，可以使缓冲层、电荷输送层分别在润湿性变化成分层上形成图案，虽然和发光层一样形成，但在此情况下，考虑由电极向发光层的电荷移动性，可设定各润湿性变化成分层的总膜厚。

—第 4 种方案—

本发明中，含光催化剂层可含有提高发光特性的物质。

含光催化剂层的膜厚，过薄时，不能明确发现润湿性的差异，难以形成图案，过厚时，又会阻碍空穴或电子的输送，对 EL 元件的发光产生恶劣影响，所以最好为 $50\sim2000\text{\AA}$ ，更好为 $100\sim1000\text{\AA}$ 。

30 (润湿性变化的原理)

本发明中，使用的光催化剂可通过光的照射对附近的物质（粘合剂等）引起化学变化，在受到光照射的部分上形成由润湿性不同产生的图案。利用光催化剂产生作用的机质，未必就是明确的，但是可以认为，由光的照射，在光催化剂上生成的载体直接改变了粘合剂等的化学结构，或者，在氧、水的存在下由生成的活性氧源改变了粘合剂等的化学结构，使表面的润湿性发生变化。

（光催化剂材料）

作为本发明中使用的光催化剂材料，例如，作为光半导体，可举出已知的氧化钛 (TiO_2)、氧化锌 (ZnO)、氧化锡 (SnO_2)・钛酸锶 ($SrTiO_3$)・氧化钨 (WO_3)、氧化铋 (Bi_2O_3)、氧化铁 (Fe_2O_3) 一类的金属氧化物，特别好的是氧化钛。氧化钛具有很高的带隙能量，化学性稳定，无毒性，易获得等优点。

在作为光催化剂的氧化钛中，可以使用锐钛矿型和金红石型中的任何一种，最好使用锐钛矿型的氧化钛。具体讲，例如有盐酸胶溶剂型的锐钛矿型二氧化钛溶胶（石原产业（株）STS-02、平均结晶粒子径 7nm）、硝酸胶溶剂型的锐钛矿型二氧化钛溶胶（日产化学，TA-15，平均结晶粒子径 12nm）。这种氧化钛的激发波长优选在 380nm 以下。

含光催化剂层中的光催化剂量最好为 5—90 重量%，更好为 20~60 重量%。

光催化剂粒径越小越能有效引起光催化反应最为理想，所以平均粒径在 50nm 以下，更好使用 20nm 以下的光催化剂，进而，光催化剂的粒径越小，形成的含光催化剂层表面的粗糙度越小，最为理想，当含光催化剂层的表面粗糙度超过 10nm 时，含光催化剂层的非光照射部分的疏水性降低，光照射部分的亲水性表现不充分，所以不太理想。

（粘合剂成分）

本发明含光催化剂层中可使用的粘合剂，最好的是主骨架受上述光催化剂的光激发不会分解的，具有很高结合能量的粘合剂，例如，可举出（1）利用溶胶凝胶反应等，将氯或烷氧硅烷等水解，进行缩聚，发挥很大强度的有机聚硅氧烷，或（2）将疏水性和防油性优良的反应性硅酮进行交联的有机聚硅氧烷等。

上述（1）的情况，可以作主体的化合物是一般式 Y_nSiX_{4-n} (n=1~3)表示的硅化合物中 1 种或 2 种以上的水解缩聚物、共水解化合物。上述一般式中，Y，例如可以是烷基、氟烷基、乙烯基、氨基或环氧基，X，例如可以是卤素、甲氧基、乙氧基或乙酰基。

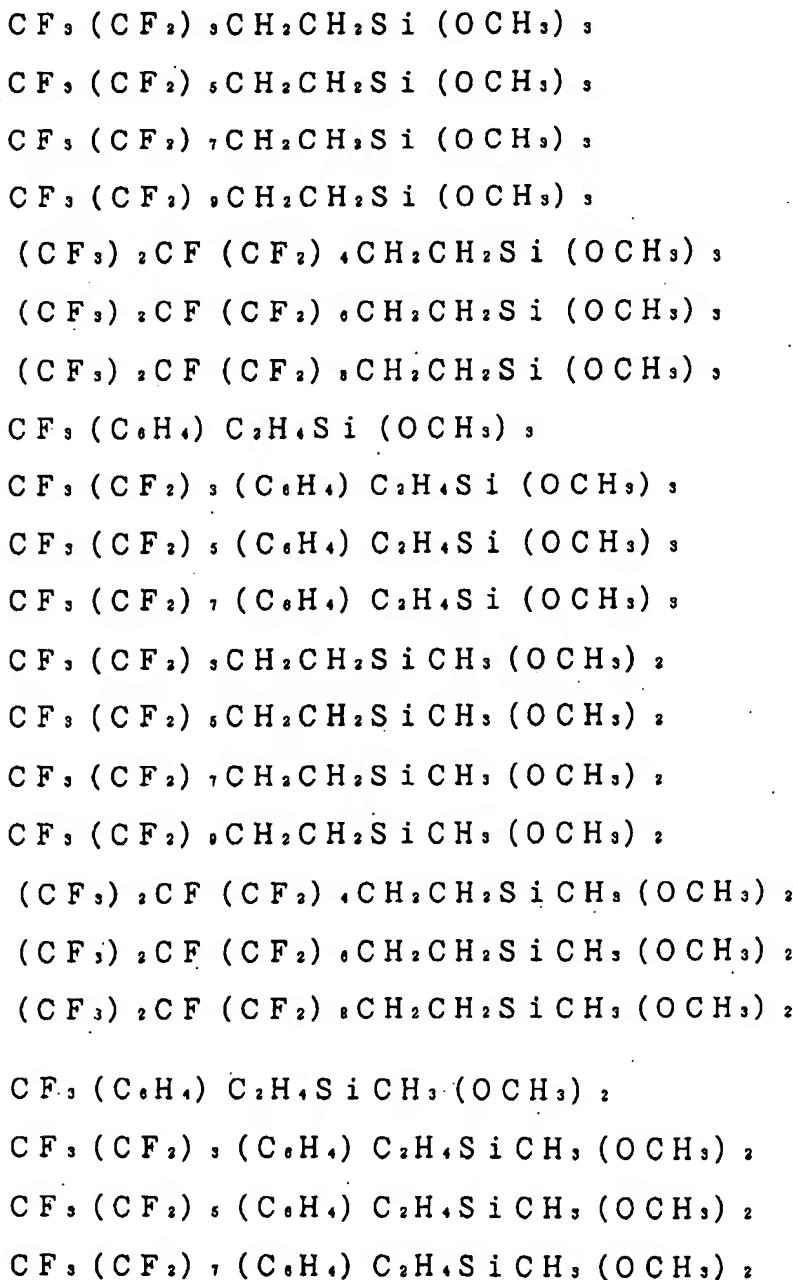
具体可举出有甲基三氯硅烷、甲基三溴硅烷、甲基三甲氧硅烷、甲基三乙氧硅烷、甲基三异丙氧硅烷、甲基三叔丁氧硅烷；乙基三氯硅烷、乙基三溴硅烷、乙基三甲氧硅烷、乙基三乙氧硅烷、乙基三异丙氧硅烷、乙基三叔丁氧硅烷；正丙基三氯硅烷、正丙基三溴硅烷、正丙基三甲氧硅烷、正丙基三乙氧硅烷、正丙基三异丙氧硅烷、正丙基三叔丁氧硅烷；正己基三氯硅烷、正己基三溴硅烷、正己基三甲氧硅烷、正己基三乙氧硅烷、正己基三异丙氧硅烷、正己基三叔丁氧硅烷；正癸基三氯硅烷、正癸基三溴硅烷、正癸基三甲氧硅烷、正癸基三乙氧硅烷、正癸基三异丙氧硅烷、正癸基三叔丁氧硅烷；正十八烷基三氯硅烷、正十八烷基三溴硅烷、正十八烷基三甲氧硅烷、正十八烷基三乙氧硅烷、正十八烷基三异丙氧硅烷、正十八烷基三叔丁氧硅烷；苯基三氯硅烷、苯基三溴硅烷、苯基三甲氧硅烷、苯基三乙氧硅烷、苯基三异丙氧硅烷、苯基三叔丁氧硅烷；四氯硅烷、四溴硅烷、四甲氧硅烷、四乙氧硅烷、四丁氧硅烷、二甲氧二乙氧硅烷；二甲基二氯硅烷、二甲基二溴硅烷、二甲基二甲氧硅烷、二甲基二乙氧硅烷；二苯基二氯硅烷、二苯基二溴硅烷、二苯基二甲氧硅烷、二苯基二乙氧硅烷；苯甲基二氯硅烷、苯甲基二溴硅烷、苯甲基二甲氧硅烷、苯甲基二乙氧硅烷；三氯氢硅烷、三溴氢硅烷、三甲氧氢硅烷、三乙氧氢硅烷、三异丙氧氢硅烷、三叔丁氧氢硅烷；乙烯三氯硅烷、乙烯三溴硅烷、乙烯三甲氧硅烷、乙烯三乙氧硅烷、乙烯三异丙氧硅烷、乙烯三叔丁氧硅烷；三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基三溴硅烷、三氟丙基三甲氧硅烷、三氟丙基三乙氧硅烷、三氟丙基三异丙氧硅烷、三氟丙基三叔丁氧硅烷； γ -缩水甘油氧丙基甲基二甲氧硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基甲基二乙氧硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基甲基三甲氧硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三乙氧硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三异丙氧硅烷、 γ -缩水甘油氧丙基三叔丁氧硅烷； γ -甲基丙烯氧丙基甲基二甲氧硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基甲基二乙氧硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三乙氧硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三异丙氧硅烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三叔丁氧硅烷； γ -氨丙基甲基二甲氧硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧硅烷、 γ -氨丙基三甲氧硅烷、 γ -氨丙基三乙氧硅烷、 γ -氨丙基三异丙氧硅烷、 γ -氨丙基三叔丁氧硅烷； γ -巯丙基甲基二甲氧硅烷、 γ -巯丙基甲基二乙氧硅烷、 γ -巯丙基三甲氧硅烷、 γ -巯丙基三乙氧硅烷、 γ -巯丙基三异丙氧硅烷、 γ -巯丙基三叔丁氧硅烷； β -（3, 4-环氧环己基）乙基三甲氧硅烷、 β -（3, 4-环氧环己基）乙基三乙氧硅烷；和它们的

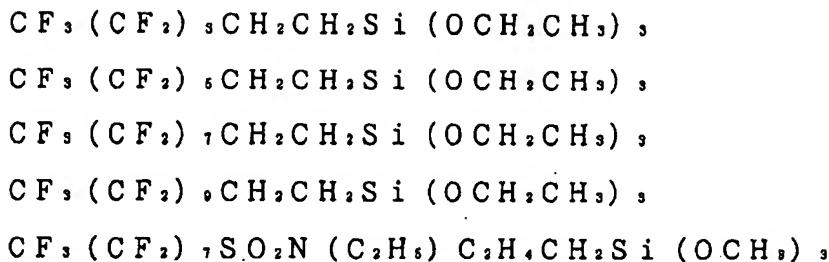
01.02.25

部分水解产物；和它们的混合物。

作为粘合剂，最好使用含有氟烷基的聚硅氧烷，具体讲，有下述氟烷硅烷的1种或2种以上的水解缩聚物、共水解缩聚物，作为氟系硅烷偶合剂，一般可使用公知的。

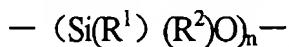
5





含有上述氟烷基的聚硅氧烷用作粘合剂，可大大提高含光催化剂层非光照射部分的疏水性和防油性。

5 作为上述(2)的反应性硅酮，可以举出具有下述一般式表示骨架的化合物。



式中， n 为2以上的整数， R^1 、 R^2 分别为1—10个碳原子的取代或非取代的烷基、链烯基、芳基或氰烷基。最好的是总体40摩尔%以下为乙烯基、苯基、卤代苯基。 R^1 和/或 R^2 是甲基的，由于表面能量最小，最为理想，最好的是甲基在10 60摩尔%以上的，在链末端或侧链上，分子链中有至少1个以上的羟基等反应性基。

可以与上述有机聚硅氧烷一起将不引起二甲基聚硅氧烷的交联反应的稳定的有机硅化合物混合到粘合剂中。

(提高发光特性的物质，一第4种方案时—)

15 本发明EL元件的含光催化剂层中可含有的提高发光特性的物质，是提高EL层发光特性的物质，例如，是促进向发光层等EL层注入空穴或电子的物质，对此没有特殊限定。本发明中，即使将提高发光特性的物质添加到含光催化剂层中，对光照射后的含光催化剂层的润湿性几乎没有意外的影响。

将含光催化剂层设在EL层和阳极之间时，作为有效提高发光特性的物质，20 典型讲，以前添加到EL层的空穴注入层或阳极缓冲层中提高空穴注入特性的物质材料，例如有苯胺系、スターバースト型胺系、酞菁染料系、氧化钒、氧化钼、氧化钌、氧化铝等氧化物、非晶碳、聚苯胺、聚噻吩衍生物等。这些提高空穴注入特性物质的添加量，在不损害含光催化剂层的功能下，为10~90重量%，最好30~70重量%。

25 作为含光催化剂层设在EL层和阳极之间时的有效物质，例如可举出以下的

空穴输送材料。

<空穴输送性材料> 噻二唑系、噁唑系、三唑系、噻唑系、三苯甲烷系、苯乙烯系、吡唑啉系、腙系、芳香族胺系、咔唑系、聚乙烯咔唑系、芪系、エナミン系、嗪系、三苯胺系、丁二烯系、多环芳香族化合物系、芪的二聚物等，从
 5 离子化电位小方面来看，更好的是丁二烯系、エナミン系、腙系、三苯胺系。作为空穴输送剂中 π 共轭系高分子，有聚乙炔、聚二乙炔（ポリジアセチレン）、聚（对亚苯基）、聚（对亚苯硫醚）、聚苯醚、聚（1, 6-庚二炔）、聚（对亚苯基亚乙基）、聚（2, 5-亚噻吩基）、（聚（2, 5-吡咯）、聚（对亚苯硫醚）、聚（4, 4'-亚联苯基）等。作为电荷移动高分子络合物，有聚苯乙烯、AgClO₄、
 10 聚乙烯萘·TCNE、聚乙烯萘·P-CA、聚苯基萘·DDQ、聚乙烯萘·TCNE、聚萘乙炔·TCNE、聚乙烯蒽·Br₂、聚乙烯蒽·I₂、聚乙烯（ビヌル）蒽·TNB、聚二甲基氨基苯乙烯·CA、聚乙烯咪唑·CQ、聚对亚苯基 I₂·聚-1-乙烯吡啶·I₂、聚-4-乙烯吡啶·I₂、聚一对-1-亚苯基·I₂、聚乙烯吡啶·TCNQ 等。作为低分子电荷移动络合物有 TCNQ-TTF 等、作为金属络合物高分子有聚
 15 铜酞菁染料等。这些空穴输送性材料的添加量，在不损害含光催化剂层的功能下，为 10—90 重量%、最好 30—70 重量%。

作为将含光催化剂层设在 EL 层和阴极之间时，有效提高发光特性的物质，典型讲，以前向 EL 层的电子注入层或阴极缓冲层中添加提高电子注入特性的物质，例如有铝锂、氟化锂、锶、氧化镁、氟化镁、氟化锶、氟化钙、氟化钡、氧化铝、氧化锶、钙、聚甲基甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯磺酸钠等材料。这些提高电子注入特性物质的添加量，在不损害含光催化剂层功能的前提下，为 10~90 重量%，最好为 30~70 重量%。

作为不受含光催化剂层的配置位置限制而添加的有效物质，典型也可举出以前向 EL 层的发光层中添加的以下发色材料。

25 <色素系> 环戊二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、三苯基胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑并喹啉衍生物、二苯乙烯苯衍生物、二苯乙烯亚芳香基的衍生物、シロール衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、ベリノン衍生物、花衍生物、低聚噻吩衍生物、三富马酰胺衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物。

30 <金属络合物系> 铝羟基喹啉络合物、苯羟基喹啉铍络合物、苯并噁唑锌络合物、苯并噁唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、血卟啉锌络合物、铕络合物、等、

中心金属有 Al、Zn、Be 等、或 Tb、Eu、Dy 等稀土类金属、配体有𫫇二唑、噻二唑、苯吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构等的金属络合物。

<高分子系>聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚乙烯咔唑等、聚芴衍生物。

5 这些发色材料的添加量，在不损害含光催化剂层功能的前提下，为 10—90 重量%，最好为 30—70 重量%。

作为不管含光催化剂层的配置位置如何，添加的有效物质，可以举出如下的掺杂材料。

<掺杂材料>花衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物、喹吖啶酮衍生物、
10 クアリウム衍生物、血卟啉衍生物、苯乙烯系色素、并四苯衍生物、吡唑啉衍生物、デカシクレン、苯氧唑啉（フェノキサン）。这些掺杂材料的添加量，在不损害含光催化剂层的前提下，为 10—90 重量%，最好为 30—70 重量%。

<金属盐>

作为有效提高发光特性的物质，还可举出以下金属盐。FeCl₂、FeCl₃、
15 Cr(NO₃)₃、CrCl₃、NaNO₃、Ca(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、CoCl₂、Cd(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂、Cu(CH₃COO)₂、Cu(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、MnCl₂、PbNO₃、RuCl₃、IrCl₄、Ir(NO₃)₃、ScCl₃、Sc(NO₃)₃、H₂PtCl₆、RhCl₃、Tb(NO₃)₃、Pr(NO₃)₃、Dy(NO₃)₃、Sm(NO₃)₃、Ga(NO₃)₃、Gb(NO₃)₃、Yb(NO₃)₃、NbCl₅、ZrCl₄、Zr(NO₃)₂、KNO₃、LiNO₃、HAsCl₄、Pd(NO₃)₂、Eu(NO₃)₂、Nd(NO₃)₂、NiCl₃、Ce(NO₃)₃、CsNO₃、Er(NO₃)₃、
20 Ba(NO₃)₂、La(NO₃)₃、AgCl、CH₃CH(OH)COOAg、AgNO₃、TlNO₃、Y(NO₃)₃、Pb(NO₃)₂、Ho(NO₃)₃、Bi(NO₃)₃。这些相对于含光催化剂层中氧化钛和粘合剂之和，为 0.01~50 重量%，最好为 0.1—10 重量%。

(含光催化剂层中使用的其他成分)

本发明中使用的含光催化剂层中，为了降低未曝光部分的润湿性，可含有表面活性剂。这些表面活性剂由光催化剂分解去除，对此没有限定，具体可以举出优选的如日本サーフアクタント工业制：NIKKOL BL、BC、BO、BB 等各系列烃系表面活性剂、杜邦公司制：ZONYL FSN、FSO、旭硝子制：サーフロン S—141、145、大日本インキ制：メガファツク F—141、144、ネオス制：フタージエント F—200、F251、ダイキン工业制：ユニダイン DS—401、402、スリーエム制：フローラード FC—170、176 等氟系或硅酮系非离子表面活性剂。也可以使
30

用阳离子、阴离子系、两性表面活性剂。

在本发明中，含光催化剂层中最适用的其他成分，例如可含有聚乙烯醇、不饱和聚酯、丙烯酸树脂、聚苯乙烯、二烯丙酰酸酯、乙烯丙烯二烯单体、环氧树脂、酚醛树脂、聚尿烷、蜜胺树脂、聚碳酸酯、聚氯化乙烯、聚酰胺、聚酰亚胺、
5 苯乙烯丁二烯橡胶、氯丁橡胶、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯、耐纶、聚酯、聚丁二烯、聚苯并咪唑、聚丙烯腈、表氯醇、聚亚硫酸酯、聚异戊间二烯等低聚物、聚合物。

在本发明使用的含光催化剂层中，也可含有增感光催化剂光活性的成分增感色素。通过添加这种增感色素，可以使用低曝光量就能改变润湿性，或者使用不同波长的曝光就能改变润湿性。
10

(含光催化剂层的形成方法)

对于含光催化剂层的形成方法没有特殊限定，例如通过旋转涂布、喷射涂布、浸渍涂布、辊子涂布、幕布(ビード)涂布等方法，将含光催化剂的涂布液涂布在基质材料上，即可形成。
15

使用含光催化剂等涂布液时，作为涂布液中可使用的溶剂，虽没有特殊限定，例如可使用乙醇、异内醇等醇系有机溶剂。

作为粘合剂含有紫外线固化型成分时，通过照射紫外线进行固化处理，也可形成含光催化剂层。

(作用于光催化剂的照射光线)

作用于光催化剂的照射光线，只要能激发光催化剂就可以，对此没有限定。作为这样的照射光线，除了紫外线、可见光线、红外线外，还可使用比这些光线更短或更长波长的电磁波、放射线。
20

例如，作为光催化剂，使用锐钛矿型二氧化钛时，由于激发波长在380nm以下，所以可利用紫外线进行激发光催化剂。作为发射这种紫外线的光源，有水银灯、卤化金属灯、氙灯、エキシマレーザー、及其他紫外线光源。
25

其他的利用光照射产生润湿性变化成分层。

作为润湿性变化成分层，除了上述含光催化剂层外，还可使用有机高分子树脂层。聚碳酸酯、聚乙烯、聚邻苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚苯乙烯等有机高分子，通过照射紫外线，特别是照射含大量250nm以下短波长成分多的紫外线，可以将大分子链切断进行低分子化，结果，产生表面粗糙化，改变润湿性，形成高
30

亲水性，即和积层材料的亲和性。利用这种作用，可以使光照射部分和非光照射部分产生很大差异的润湿性，从而可提高与积层材料和亲和性，能够使积层材料形成图案。

EL 层

设置在本发明 EL 元件上的 EL 层，没有特殊限定，只要能产生电致发光就可以。EL 层设置在第 1 电极上（第 1 电极和第 2 电极之间），可以直接设置在第 1 电极上，也可根据需要，在第 1 电极和 E L 层之间设置含光催化剂层或其他层。

本发明的 E L 层中，作为其构成要素，可以设置如下层：作为必需层的发光层、作为任意层，向发光层输送空穴的空穴输送层和输送电子的电子输送层（这些有时统称为电荷输送层）、及向发光层或空穴输送层注入空穴的空穴注入层和向发光层或电子输送层注入电子的电子注入层（这些有时统称为电荷注入层）。

作为这些构成 E L 层的材料，例如有以下材料。

（发光层）

<色素系>环戊二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、三苯胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑喹啉衍生物、二苯乙烯苯衍生物、二苯乙烯芳香烯衍生物、シロール衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、苝衍生物、低聚噻吩衍生物、三富马酰胺衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物。

<金属络合物系>铝羟基喹啉络合物、苯并羟基喹啉铍络合物、苯并噁唑锌络合物、苯并噻唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、血卟啉锌络合物、铕络合物等，中心金属有 A 1、Zn、Be 等或 Tb、Eu、Dy 等稀土类金属，配合基有噁二唑、噻二唑、苯并吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构等金属络合物。

<高分子系>聚对亚苯基亚乙烯基衍生物、聚噻吩衍生物、聚对亚苯基衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚乙烯咔唑等、聚芴衍生物。

(掺杂材料) 苍衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物、喹吖啶酮衍生物、スクアリウム衍生物、血卟啉衍生物、苯乙烯系色素、并四苯衍生物、吡唑啉衍生物、デカシクレン、苯氧唑啉。

（空穴注入层（阳极缓冲材料））

苯胺系、繁星式型胺系、酞花青染料系、氧化钒、氧化铝、氧化钉、氧化铝等氧化物、非晶形碳、聚苯胺、聚噻吩衍生物。

（电子注入层（阴极缓冲材料））

铝锂、氟化锂、锶、氧化镁、氟化镁、氟化锶、氟化钙、氟化钡、氧化铝、氧化锶、钙、聚甲基甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯磺酸钠。

(E L 层内的隔离层材料)

- E L 层中可以设置隔离层、该隔离层，在将发不同色光的 E L 层组合时特别有用。作为这样的材料，有感光性聚亚酰酰胺树脂、丙烯酸系树脂、其他还有光固化型树脂、热固化型树脂、疏水性树脂等。

第 1 电极和第 2 电极

- 本说明书中，将首先设置的电极叫作第 1 电极、随后在 E L 层上设置的电极叫作第 2 电极。这些电极虽然没有限定，但电极最好由阳极和阴极构成，这时的第 1 电极可以是阳极、阴极中的任何一种。不管是阳极、还是阴极中任一个，是透明或半透明状。形成透明电极时，可以是直视型 E L 元件，通过将任何一方形成反射电极，可以形成反射型 E L 元件。

- 作为阳极，最好是易于注入空穴的工函数大的导电性材料，反之，作为阴极，最好是易于注入电子的工函数小的导电性材料。也可以将数种材料混合。任何一种电极，其电阻越小越好，一般使用金属材料，也可以使用有机物或无机化合物。具体讲，最好的阳极材料有 I T O、氧化铟、金、聚苯胺、作为阴极材料有镁合金 (MgAg 等)、铝合金 (AlLi、AlCa、AlMg 等)、金属钙。

- 在形成第 1 电极和第 2 电极时，通过电极图案掩膜、在相互垂直交叉的图案上蒸镀电极材料形成，通常膜厚为 10 nm—1 μm，可形成单纯矩阵型的 E L 元件。在具有薄膜晶体管的基板上设置电极时，可形成活性矩阵型 E L 元件。

基质材料

- 所谓本发明中的基质材料，是在其上设置电极和 E L 层的材料，根据需要可以由透明材料，也可以由不透明材料形成。在本发明的 E L 元件中，基质材料，虽然可以作为第 1 电极，但通常是在保持强度的基质材料表面上，直接或通过中间层设置第 1 电极。

作为基质材料，可以是板状基板、薄膜、块状等的，有例如玻璃板等。作为基质材料，只要是可以对 E L 元件付与支持性的材料，就没有限定。

绝缘层—第 3 种方案和第 4 种方案

- 本发明 E L 元件的最佳式样中，在含光催化剂层上可部分地至少形成 1 层绝缘层。该绝缘层最好由含有紫外线固化树脂等光固化树脂或热固化性树脂的材料

形成，可终止由电极向 E L 层供给电荷，将这种绝缘层部分作为非发光部分，可形成图案。

本发明中，作为绝缘层使用紫外线固化树脂时，制造工序上最为有利。例如，在含光催化剂层上进行图案曝光，仅在利用曝光提高润湿性的部分上涂布形成绝缘层的材料，通过向整个面上照射紫外线，使绝缘层硬化，同时提高没有形成绝缘层的含光催化剂层露出部分的润湿性。从而，在含光催化剂层上形成 E L 层。这时，E L 层仅在含光催化剂层的没有绝缘层部分上形成（即，仅是图案曝光部分形成 E L 层），也可在整个面上形成（即，含光催化剂层的没有绝缘层部分和绝缘层上都形成），可根据要求的制品和制造费用等适当选择。

10 制造方法

—第 1 种方案—

本发明 E L 元件的制造方法，在含光催化剂层上设置 E L 层的方案中，制造方法包括以下工序，即，在基质材料上形成第 1 电极的工序、在上述该第 1 电极上形成含光催化剂层的工序、将上述含光催化剂层进行图案曝光、利用润湿性差异形成图案的工序、在上述含光催化剂层的曝光部分上涂布 E L 层形成液，形成上述形成图案的 E L 层的工序、在该 E L 层上形成第 2 电极的工序。

本发明在含光催化剂层上设置第 1 电极方案的 E L 元件，是在上述方法中，包括在基质材料而不是在第 1 电极上形成含光催化剂层，是在含光催化剂层的曝光部分上涂布上述第 1 电极形成液，形成上述形成图案的第 1 电极工序之外，其他 20 和上述方法一样制造。

本发明在含光催化剂上设置第 2 电极方案的 E L 元件，是在上述方法中包括下述工序，在第 1 电极上的 E L 层上形成含光催化剂层，在含光催化剂层的曝光部分上涂布上述第 2 电极形成液，形成上述形成图案的第 2 电极，除此之外，其他和上述方法一样制造。

25 除了含光催化剂层和在其上形成层之外，可按照通常的 E L 元件制造方法进行。

用于在含光催化剂层上形成各层的涂布液体，例如，E L 层形成液、第 1 电极形成液、第 2 电极形成液（这些统称作涂布液），溶剂最好是水等极性溶剂，使用这种极性溶剂的涂布液，就提高和含光催化剂层曝光部分的润湿性、增强与 30 未曝光部分的缓冲倾向，对将涂布液形成图案等方面是很有利的。

向含光催化剂层涂布涂布液，例如有旋转涂布法、喷墨法、浸渍涂布法、刮刀涂布法和向含光催化剂层的滴加法。

- 在含光催化剂层上形成 E L 层、第 1 电极、第 2 电极等层的图案，除了以固化前的涂布液状态进行形成图案的方法外，也可以在固化后形成层的状态下，只剥离润湿性低的部分。具体讲，例如有，在固形化之前使基质材料倾斜的方法、吹入空气的方法、在固形化后剥去贴附粘着带的方法等。

本发明的 E L 元件是全色显示的显示装置时，最好根据含光催化剂层的润湿性差异形成与图案相对应的显示象素。

—第 2 种方案—

- 作为向润湿性变化成分层上形成功能层的方法，有利用喷墨方式、图案印刷，使发光材料形成图案的涂布方法、蒸镀法等。利用喷墨方式、印刷方式时，作为润湿性变化成分层，使单色层形成位置或 R、G、B 各发光层的形成位置进行图案曝光。随后，根据该图案，利用喷墨装置、印刷装置，用各色墨水进行图案涂布。这样做时，在润湿性变化成分层中，根据单色、或 R、G、B 三色图案，由于没照射光的部位排斥墨水，所以各色墨水能准确地附着在图案形状上。随后，利用和通常一样的 E L 元件制造方法，可制造出图案精度良好的 E L 元件。

润湿性变化成分层的光照射部位，由于提高了润湿性，墨水均匀扩展，获得提高膜厚均匀性的效果。

- 一般讲，高分子材料系，利用喷墨法、涂布法、图案印刷法的涂布法，低分子材料，虽然利用蒸镀法成膜，但是，将低分子材料分散在树脂等中，和高分子材料一样，也可以利用涂布法成膜，反之，即使是高分子材料系，利用蒸镀法也可以形成积层。

- 通过在润湿性变分成分层上均匀涂布可形成单色、或 R、G、B 三色。在 R、G、B 三色时，作为润湿性变化成分层，对 R、G、B 中任一种色的形成位置进行图案曝光后，用任何一色墨水进行浸渍涂布，在没有照射光的部位，利用排斥墨水的方法，进行第一色的图案形成，接着，在其上均匀涂布润湿性变化成分层后，对第二色的形成位置进行图案曝光，同样，进行第二色的图案形成，最后，再均匀涂布润湿性变化成分层后，将第三色的形成位置进行曝光，同样进行第三色的图案形成。这样，可交替配置 R、G、B 三色发光层，可制得图案精度良好的 E L 元件。

利用均匀蒸镀也可以形成单色、或R、G、B三色。这种情况，利用润湿性变化成分层的图案形成，在照射光的部位，与蒸镀层的结合性很高，在不照射光的部分，与蒸镀层的结合性很低，并利用容易剥离除去贴附在没照射光部分的蒸镀层上的粘贴带。在形成R、G、B三色的方法时，以上述均匀涂布法的形成方法，同样可以形成，获得图案精度良好的EL元件。

发光层形成材料，在喷墨方式、图案印刷方式、均匀涂布方式中，可采用水溶性溶液、有机溶剂溶液等形成。在蒸镀时，也可以用高分子材料，但仅以低分子材料作为示例，发光层的膜厚为1nm~2μm，最好为10nm~200nm。

以下，对本发明第2种方案的第一种EL元件的制造方法，根据图8进行说明。第1种EL元件，首先，如图8(a)所示，在图案电极81上，用均匀涂布法将润湿性变化成分层形成积层后，如图8(b)所示，使用和电极图案相同图案的掩膜或者曝光部分与电极图案相同或比它更宽阔的掩膜，进行紫外线照射，将电极上的润湿性变化成分层表面形成光照射部位。这时，为了防止电极81间的短路，用绝缘层89将形成图案的电极81边缘部分和电极81之间复盖住。

接着，在电极图案上部，用喷墨方式等将发光层形成积层。在使用涂布液形成积层时，在润湿性变化成分层的没有光照射部位上排斥涂布的发光层形成材料，仅在电极上的光照射部位上准确地形成发光层积层。在利用蒸镀或全面涂布形成时，在没有光照射部位中的发光层，用粘着带等贴住，并能剥离去除。最后，图示中省略，将相对图案电极与电极81垂直交叉进行图案蒸镀，制造成第1种EL元件。

对第2种方案的第2种EL元件制造方法，根据图9进行说明。第2种EL元件，如图9(b)所示，利用电极图案的阴性图案掩膜或者曝光部分比电极间更狭窄的图案掩膜，进行紫外线照射，将电极间边界部分中的润湿性变化成分层形成光照射部位。这时，以防止电极91之间短路为目的，用绝缘层99将形成图案的电极91的边缘部分和电极91之间复盖住。

接着使用喷墨方式等，在电极图案之间形成隔离层积层。利用涂布方式形成积层时，在润湿性变化成分层的不进行光照射部位上排斥涂布的隔离层形成材料，仅在光照射部位上准确地形成图案。另外，利用蒸镀形成时，将不进行光照射部位，用粘贴带等贴住，并能剥离去除。

如图9(c)所示，照射紫外线，将电极上润湿性变化成分层形成光照射部位，

如图9(d)所示，在隔离之间，而且在电极上，使用墨水喷射方式等形成发光层积层。

最后，图示省略，将相对图案电极与电极91垂直交叉蒸镀图案，制造成第2种EL元件。

5 对第2种方案的第3种EL元件制造方法，根据图10进行说明。第3种EL元件，首先，如图10(a)所示，在基质材料106上，涂布润湿性变化成分层102后，形成图案电极。这时，最好将形成电极101部分的润湿性变化成分层，予先进行图案曝光。接着，如图10(b)所示，利用喷墨方式等，在图案电极上部分形成发光层积层后，如图10(c)所示，是图案电极间的边界部分，将润湿性变化成分层10通过掩膜形成光照射部位。接着，如图10(d)所示，使用喷墨方式等形成隔离层积层。最后，图示省略，将相对图案电极与电极101垂直交叉进行图案蒸镀、制成第3种EL元件。

—第3种式样—

本发明EL元件的制造方法，特征是在含光催化剂层上，利用光照射，形成润湿性不同的图案，利用这种润湿性的差异，在润湿性高的部分上形成EL层或绝缘层，形成与电极图案不同的图案发光。

作为具体的式样是包括相对电极和上述相对电极之间具有EL层的EL元件制造方法，制造EL元件的方法包括以下工序。即，在上述一方电极上，形成含光催化剂层的工序、将上述含光催化剂层进行图案状曝光，由润湿性不同形成图案的工序、在上述含光催化剂层的曝光部分上形成电荷注入层、电荷输送层和发光层中至少一层的工序、形成另一方电极的工序。

作为另一种，可举出含以下工序的方法，即，在含光催化剂层上利用润湿性不同形成图案后，在含光催化剂层的曝光部分上形成绝缘层的工序，在没有设置绝缘层的部分或全面曝光后，在设置绝缘层的含光催化剂层上形成EL层的工序、和形成另一方电极的工序。

作为又一种方案方案，可举出含以下工序的方法，即，在含光催化剂层上利用润湿性不同形成图案后，在含光催化剂层的曝光部分上形成由紫外线固化树脂形成绝缘层的工序、对设置了绝缘层的含光催化剂层进行全面曝光后，形成电荷注入层、电荷输送层和发光层中至少一层的工序，和形成另一方电极的工序。

30 在上述方法中，作为在形成图案的含光催化剂层上形成EL层或绝缘性树脂

层的方法，例如利用涂布、喷墨、或蒸镀，使 EL 层或绝缘性树脂层的材料附着在含光催化剂层上。这种情况下，最好的方法是，在附着时刻，形成图案，根据要求，在全面涂布后的固形化后或固形化前，通过施加物理的或化学的能量，除去润湿性低的部分，形成图案。作为这种去除方法，例如有利用粘贴带的剥离和腐蚀等。

本发明的 EL 元件，典型地是按上述方法制造，也可以用和上述不同的方法制造，就与上述方法不同的方法，也可以制造出不同结构的 EL 元件，例如，在电极和含光催化剂之间形成其他层的积层。

—第 4 种方案—

本发明，在数层 EL 层之间设置含光催化剂层方案的 EL 元件，在和第 1 种方案相同的方法中，含有以下工序，即，不是在第 1 电极上，而是在第 1EL 层上形成含光催化剂层，在含光催化剂层的曝光部分上涂布第 2EL 层形成液，形成上述形成图案的第 2EL 层，含光催化剂层含有提高发光特性的物质，除此之外，其他和第 1 种方案一样制造。

本发明，在含光催化剂层上设置绝缘层方案的 EL 元件，制造方法中包括以下工序，即在含光催化剂层的曝光部分上涂布绝缘层形成液，利用干燥、热固化、光固化等方法将绝缘层形成液固化，形成绝缘层，含光催化剂层含有提高发光特性的物质，除此之外，其他和第 1 种方案一样制造。

其他的 EL 元件，除了含光催化剂层含有提高发光特性的物质以外，其他和第 1 种方案相同的方法进行制造。

根据本发明，提供可简便制造的 EL 元件及其制造方法。

本发明的 EL 元件，可获得准确图案精度的发光层，同时显示性能优良，也不存在所说的电极间导通的问题。

进而，根据本发明可提供能进行图案发光的 EL 元件简便制造方法，和利用该方法制造的 EL 元件。

根据本发明可提供制造时图案形成容易性和优良发光特性兼备的 EL 元件，及其制造方法。

实施例

以下用实施进一步说明本发明。实施例的编号，与本发明的第 1~4 种方案相对应，分别付与 A、B、C、D 的符号。

01.02.25

例 A-1-1

按下述组成调制含光催化剂层形成液和 EL 层形成液。

(含光催化剂层形成液 A-1)

5	锐钛矿型二氧化钛溶胶 (石原产业(株) 制 ST-K03)	6 重量份
	氟烷氧硅烷 (トーケムプロダクツ (株) 制 MF-160E)	1.26 重量份
10	1N 盐酸	12 重量份
	异丙醇	58.5 重量份

(关于含光催化剂层的形成、及润湿性变化的确认)

将上述组成的含光催化剂层用涂布液，用旋转涂布器涂布在洗净的玻璃基板上，150°C 下进行 10 分钟干燥处理，进行水解、缩聚反应，使光催化剂牢固地固定于有机硅氧烷中，形成膜厚 20nm 的透明含光催化剂层。

对得到的含光催化剂层，通过掩膜，用水银灯（波长 365nm），以 70mW/cm² 的照度进行 50 秒钟图案照射。使用接触角测定器（协和界面科学(株) 制 CA-Z 型），由微量注射器滴加水滴，30 秒后，测定光照射部位和非照射部位对水的接触角，结果是，在非照射部位中，水的接触角为 142°，与此相反，在照射部位中，水的接触角为 10° 以下，从而可以确认可以利用照射部位和非照射部位的润湿性差异形成图案。

(EL 层形成液 A-1)

25	聚乙烯咔唑 (アナン(株) 制 Lot.k81127)	70 重量份
	噁二唑化合物 (和光纯药工业(株) 制)	30 重量份
	香豆素 6 (Aldrich.Chem.Co 制)	1 重量份
	1, 2-二氯乙烷 (纯正化学制)	3367 重量份

首先，在以 24 μm 间隔，162 μm 线宽形成图案的 ITO 玻璃基板上，旋转涂布ポジレジスト (ZPP-1850: 日本ゼオン(株) 制)，形成 1 μm 厚膜，在 110

℃下干燥 90 秒后，以 150mJ，向 ITO 的线宽之间照射波长 365nm 的光，用有机胺显像液显像。在 130℃下将其焙烘 10 分钟，在 ITO 之间形成绝缘层。在其上，利用旋转涂布，全面涂布上述含光催化剂层形成液 A-1，150℃下干燥处理 10 分钟后，进行水解和缩聚反应，使光催化剂牢固地固定在有机硅氧烷中，形成膜厚 5 100Å 的透明含光催化剂层。接着，通过掩膜，用水银灯(波长 365nm)，以 70mW/cm² 的照度照射 50 秒钟，仅在 ITO 线宽上含光催化剂层部位左右 4 μ m 宽的 170 μ m 区域内进行图案照射。

接着，利用旋转涂布器，在图案照射的含光催化剂层上，全面涂布聚(3,4)乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸酯（简称 PEDOT / PSS、商品名 Baytron PTP AI 10 4083、バイエル社），100℃下将其干燥，仅在 ITO 线宽上的照射部位涂布膜厚约 1000Å 的 PEDOT。再用旋转涂布器全面涂布上述 EL 层形成液 A-1。最后，同样用掩膜，与 ITO 和有机 EL 层的图案垂直交叉形成上部电极，蒸镀 LiF，膜厚 5Å、蒸镀铝，膜厚 2000Å。将 ITO 电极和上部 Al 电极作为地址电极，通过驱动，得到绿色发光。

15 例 A-1-2

除了将含光催化剂层形成液 A-1 的溶剂异丙醇的重量份减小，形成膜厚 2000Å 的含光催化剂层外，其他与例 A-1-1 一样制作 EL 元件，得到绿色发光。

例 A-1-3

20 除了不设置 PEDOT 外，其他和例 A-1-1 一样制造 EL 元件，得到绿色发光。

例 A-1-4

除了不设置 PEDOT 外，其他和例 A-1-2 一样制造 EL 元件，得到绿色发光。

例 A-1-5

25 除了按下述组成调制含光催化剂层形成液 A-2 外，其他和例 A-1-3 一样制作 EL 元件，得到绿色发光。

(含光催化剂层形成液 A-2)

光催化剂无机涂布剂(石原产业(株)制 ST-K03) 2 重量份

氟烷氧硅烷(トーケムプロダクツ

30 (株)制 MF-160E) 0.001 重量份

2N 盐酸

4 重量份

异丙醇

7.5 重量份

例 B-1-1

5 调制下述涂布液，取代例 A-1-3 中的有机 EL 层用涂布液。

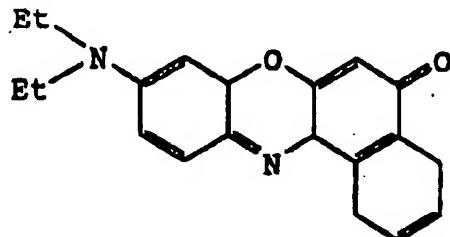
绿色发光层用涂布液…（和例 A-1-3 相同的有机 EL 层用涂布液）

红色发光层用涂布液…（用 ナイルレッド 取代例 A-1-3 中的香豆素 6）

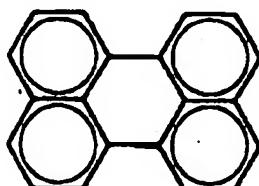
青色发光层用涂布液…（用 花化合物 取代例 A-1-3 中的香豆素 6）

上述各成分的结构式如下。

10 ナイルレッド 结构式



花结构式



15 使用喷墨装置，将上述各色的涂布液涂布在 R、G、B 三色的对应部位，进行图案照射，以和例 A-1-3 相同的方法制作。在形成绝缘层的 ITO 电极基板的 ITO 电极线宽上的含光催化剂层上，交替配列分开涂布后，80℃下干燥 30 分钟，仅在光照射部位交替形成分别膜厚为 100nm 的 3 色发光层。

进而，用掩膜，与 ITO 电极和有机 EL 层图案垂直交叉那样形成上部电极，蒸镀 AlLi 合金形成 150nm 膜厚，制得 EL 元件。

20 将 ITO 电极和上部 AlLi 合金电极作为地址电极进行驱动，得到显示性能优良的单纯矩阵型的 3 色 EL 元件。

例 B-1-2

除了使用凹版印刷取代例 B-1-1 中的喷墨装置，交替分开涂布外，其他和

例B-1-1一样制作EL元件。

将ITO电极和上部AlLi合金电极作地址电极进行驱动，得到显示性能优良的单纯矩阵型3色EL元件。

例B-1-3

将以 $200\mu m$ 间隔，且在 $200\mu m$ 线宽中，以膜厚 $0.15\mu m$ 形成图案的ITO基板洗净后，利用和例B-1-1相同的方法将上述含光催化剂层全面成膜，膜厚 $20nm$ 。接着，使用掩膜，用水银灯（波长 $365nm$ ），以 $70mW/cm^2$ 的照度，照射50秒，仅在ITO电极没有成膜的线宽上含光催化剂层部位进行图案照射。

利用浸渍涂布法，涂布对于紫外线固化型树脂（日本化药（株）制PEG400DA）添加5重量%引发剂（汽巴特殊化学品（株）制ダロキア1173）的紫外线固化树脂，仅在光照射的ITO电极未成膜的线宽上的含光催化剂层部位，涂布紫外线固化树脂液，形成积层。

对其用水银灯（波长 $365nm$ ），以 $70mW/cm^2$ 的照度全面照射50秒，使紫外线固化树脂固化，形成厚度 $0.2\mu m$ ， $200\mu m$ 间隔的隔离层，同时，为提高ITO电极成膜的线宽上含光催化剂部位的润湿性，使接触角大致为 0° 。

在此状态下，使用喷墨装置，将例B-1-1中使用的绿色、红色、青色各有机EL层用涂布液，在ITO电极线宽上含光催化剂层上交替分开涂布。将其在 $80^\circ C$ 下干燥，以隔离之间形成膜厚 $100nm$ 的有机EL层。

进而，和例B-1-1一样，使用同一掩膜，与ITO电极和有机EL层的图案垂直交叉形成上部电极，以 $200\mu m$ 线宽、 $200\mu m$ 间隔，蒸镀AlLi合金，形成 $150nm$ 膜厚，制成EL元件。

将ITO电极和上部AlLi合金电极作为地址电极进行驱动，得到显示性能优良的单纯矩阵型3色EL元件。

例B-1-4

在洗净的玻璃基板上，用旋转涂布法，涂布例B-1-1中记载的含光催化剂层涂液， $150^\circ C$ 下，干燥处理10分钟，进行水解，进行缩聚反应，使光催化剂牢固地固定于有机硅氧烷中，形成膜厚 $20nm$ 的透明含光催化剂层。在该含光催化剂层上，使用掩膜，以 $200\mu m$ 线宽、 $200\mu m$ 间隔，用水银灯（波长 $365nm$ ），以 $70mW/cm^2$ 的照度，照射50秒后，将ITO进行喷射形成 $0.15\mu m$ 的膜。

接着，利用液滴涂布器涂布例B-1-1中有机EL层用涂布液，仅在ITO层

上涂布有机 EL 层用涂布液，形成积层。将其在 80℃的烘炉内干燥 30 分钟，得到 100nm 膜厚的有机 EL 图案形成层。

- 接着，从形成有机 EL 层的一侧，通过 200 μm 线宽的掩膜图案，对没有形成有机 EL 层部位的含光催化剂层上，用水银灯（波长 365nm），以 70mW/cm² 的照度，照射 50 秒后，使用墨水喷射装置涂布例 B-1-5 记载的紫外线硬化树脂液，再用水银灯（波长 365nm），以 70mW/cm² 的照度，通过掩膜，仅对紫外线硬化树脂液涂布部分，照射 50 秒，设置 0.2 μm 膜厚的隔离层。

- 和例 B-1-1 一样，用同一掩膜，与 ITO 电极和有机 EL 层的图案垂直交叉形成上部电极，以 200 μm 线宽、200 μm 间隔，蒸镀 AlLi 合金，形成 150nm 厚的膜，制成 EL 元件。

将电极和上部 AlLi 合金电极作为地址电极进行驱动，得到显示性能优良的单纯矩阵型单色 EL 元件。

例 B-1-5

- 除了使用喷墨装置，分开涂布例 B-1-1 中记载的绿色、红色、青色有机 EL 层用涂布液，取代例 B-1-4 中单色有机 EL 层用涂布液外，其他和例 B-1-4 一样制作 EL 元件，得到显示性能优良的单纯矩阵型 3 色 EL 元件。

例 B-2-1

除了形成膜厚 50Å 的含光催化剂层外，其他和例 B-1-1 一样制作 EL 元件，得不到 EL 层的 3 色线性图案。

例 B-2-2

除了形成膜厚 3000Å 的含光催化剂层外，其他和例 B-1-1 一样制作 EL 元件，没有获得发光。

例 B-2-3

- 除了没有含光催化剂层外，其他和例 B-1-1 一样制作 EL 元件，没有得到 EL 层的 3 色线性图案。

例 B-2-4

除了设置 PEDOT，取代含光催化剂层外，其他和例 B-1-1 一样制作 EL 元件，没有得到 EL 层的 3 色线性图案。

例 C-1-1

- 30 (调制含光催化剂层用涂布液)

首先按下述组成调制含光催化剂层用的涂布液。

光催化剂无机涂布剂（石原产业（株）制 ST-K03）	6 重量份
氟烷氧硅烷（トーケムプロダクツ （株）制 MF-160E）	1.26 重量份
1N 盐酸	12 重量份
异丙醇	58.5 重量份

(含光催化剂层的成膜)

在洗净的玻璃基板上，用旋转涂布法涂布上述含光催化剂层涂液，150℃下干燥处理 10 分钟后，进行水解和缩聚反应。使光催化剂牢固地固定于有机硅氧烷中，形成透明的 20nm 厚含光催化剂层。

（利用含光催化剂层中润湿性不同形成图案）

通过掩膜，用水银灯（波长 365nm），以 70mW/cm² 的照度，对上述含光催化剂层进行 50 秒图案照射，用接触角测定器（协和界面科学（株）制 CA-Z）测定照射部位和非照射部位对水的接触角。测定是用微型注射器滴加水滴 30 秒钟后进行。结果，非照射部位中的水接触角为 142°，与其相反，照射部位中的水接触角在 10° 以下，从而确认可以利用照射部位和非照射部位润湿性的差异形成图案。

20 (发光层用涂布液的调制)

按下述组成调制有机 EL 元件形成功能层用的涂液。

聚乙烯咔唑	70 重量份
香豆素 6	1 重量份
噁二唑化合物	30 重量份
1, 1, 2 三氯乙烷	663 重量份

(有机 EL 元件的制作)

将 ITO 基板洗净后，将上述含光催化剂层全面成膜，形成 20nm 厚膜。接着，30 通过 5mm 四角形穴间隔的掩膜，用水银灯（波长 365nm），以 70 mW/cm² 的照度

进行 50 秒照射。

再利用旋转涂布法，在图案照射的含光催化剂层上全面涂布有机 EL 层用的涂液，仅在 5mm 四角形的照射部位上涂布有机 EL 层。将其在 80℃下进行干燥，仅在照射部位形成膜厚 100nm 的发光层。

在其上，作为上部电极，全面蒸镀 AlLi 合金，形成 500nm 厚的膜，制成 EL 元件，发光时，得到图案发光。

例 C-1-2

和例 C-1-1 一样，将 ITO 基板洗净后，将上述含光催化剂层全面成膜，形成 20nm 厚的膜。接着，通过 5mm 四角形穴的间距掩膜，用水银灯（波长 365nm），以 70 mW/cm² 的照度照射 50 秒后，旋转涂布作为空穴注入层用涂布液的市售导电性涂布液（PEDOT：拜尔社制），仅在 5mm 四角形的光照射部分涂布涂布液。将其在 80℃烘炉内，加热 30 分钟，以 5mm 四角形的图案形成膜厚 50nm 的空穴注入层。在其上全面涂布例 C-1-1 的发光层，将其于 80℃下干燥，全面形成膜厚 100nm 的发光层。

在其上作为上部电极，全面蒸镀 AlLi 合金，形成 500nm 厚的膜，制成 EL 元件，发光时，得到图案发光。

例 C-1-3

将 ITO 基板洗净后，将上述含光催化剂层全面成膜，形成 20nm 厚的膜。接着，将 5mm 四角形的部分形成掩膜，其他部分用水银灯（波长 365nm），以 70mW/cm² 的照度，照射 50 秒后，用旋转法涂布对于市售紫外线固化树脂（日本化药（株）制、商品名 PEG400DA）添加 5 重量% 引发剂（汽巴特殊化学品（株）制商品名 ダロキユア 1173）的紫外线固化树脂液，除 5mm 四角形部分外，涂布紫外线固化树脂。随后，向全面，利用水银灯（波长 365nm）以 70 mW/cm² 的照度照射 50 秒，使紫外线固化树脂固化，同时提高 5mm 四角形部分的润湿性。在其上全面涂布例 C-1-1~2 的发光层，80℃下干燥后，作为上部电极，全面蒸镀 AlLi 合金，形成 500nm 厚的膜，制成 EL 元件，发光时，得到图案发光。

例 D-1-1

调制下述的涂布用溶液

（涂布液 D-1、含光催化剂层形成液）

光催化剂无机涂布剂（石原产业（株）制 ST-K03）	6 重量份
氟烷氧硅烷（トーケムプロダクツ （株）制 MF-160E）	1.26 重量份
1N 盐酸	12 重量份
异丙醇	58.5 重量份

依次混合上述各材料，100℃下加热搅拌 20 分钟，再用 10 重量份异丙醇稀释，将其作为涂布液 D-1（将光催化剂简称作 DSR）。

10 (涂布液 D-2 和涂布液 D-3、加入提高发光特性物质的含光催化剂层形成液)

将上述涂布液 D-1 和聚 3, 4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸酯水分散液（简称 PEDOT / PSS、商品名 Baytron PTPAI4083、バイエル社）按重量比，分别为 2:1、1:2 进行混合，将其分别取为涂布液 D-2、3。

15 (涂布液 D-4~6)

将 0.0324g FeCl₃ 溶解在 20g 异丙醇中，将 0.157g 该溶液和 4g 涂布液 D-1 混合，将得到的涂布液取为 D-4。

在涂布液 D-4 中，用 0.0483g 硝酸酮（II）三水合物取代 FeCl₃ 外，其他和 D-4 相同，取为涂布液 D-5。

20 在涂布液 D-4 中，用 0.056g 硝酸锰(II)6 水合物取代 FeCl₃ 外，其他和 D-4 相同，取为涂布液 D-6。

(涂布液 D-7、EL 层形成液)

聚芴衍生物	1 重量份
二甲苯	66.67 重量份

按以下方法合成聚芴衍生物。

在干燥氮气流下，将 5.0g(30m mol)芴溶解在干燥四氢呋喃中，在 -78℃ 下，向其中滴加 22ml(35mmol)1.6M 正丁基锂己烷溶液后，-78℃ 下搅拌 1 小时。接着，30 往其中滴加 4.9ml (35 毫摩尔) 正己基溴，在 -78℃ 下搅拌 1 小时，再在室温下

搅拌 1 小时。接着，同样，在 -78℃ 下，向其中滴加 22ml(35mmol) 正丁基锂己烷溶液后，-78℃ 下搅拌 1 小时。接着，向其中滴加 4.9 ml(35mmol) 1.6M 正己基溴，在 -78℃ 下搅拌 1 小时，再在室温下搅拌 1 小时。在冰冷下滴加水后，用醋酸乙酯萃取，用硫酸镁脱水干燥后，馏去溶剂。再用己烷将其重结晶，得到 9.5g (95%) 9, 9-二己基芴。

将 2.0g(6.0m mol) 9, 9-二己基芴、0.02g(0.12m mol) 氯化铁 (III) 溶解在 9ml 氯仿中，遮光下，于 0℃ 下搅拌，滴加 1.2g 溶解在 3ml 氯仿中的溴。将其在室温下搅拌 18 小时后，用硫代硫酸钠水溶液洗净，用硫酸镁脱水干燥，馏去溶剂，残留物用柱色谱（洗脱液：己烷）分离精制，得到 2.4g(92%) 2,7-二溴-9, 9-二己基芴。

在干燥氮气流下，将 2.0g (4.0m mol) 2,7-二溴-9, 9-二己基芴溶解在 40ml 干燥四氢呋喃中，冰冷下，向其中滴加 5.3ml(8.4mmol) 1.6M 正丁基锂己烷溶液后，0℃ 下搅拌 1 小时。接着，向其中滴加 2.0ml(10mmol) 2-异丙氧基-4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷 (ジオキサボラン) 0℃ 下搅拌 1 小时，再在室温下搅拌 12 小时。在冰冷下滴加水后，用乙醚萃取，用硫酸镁脱水干燥后，馏去溶剂。残留物用乙醇洗净后，再用乙醇 / 己烷混合溶液重结晶，得到 1.4g(60%) 的 2,7-一双 (4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基) -9, 9-二己基芴。

在干燥氮气流下，向 18ml 干燥甲苯中溶解 0.53g 2,7-双 (4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼烷-2-基) -9, 9-二己基芴，和 0.45g 2,7-二溴-9, 9-二己基芴、和 0.02g 四 (三苯基膦) 钯，再向其中加入 27ml 2M 碳酸钠水溶液后，100℃ 下搅拌加热 48 小时。冷却后将其注入甲醇中，用稀盐酸水溶液将固体成分洗净后，以丙酮作溶剂，用索氏回流器除去溶解成分，分离出不溶部分。将其溶解在氯仿中，用甲醇进行再沉淀，得到目的产聚芴衍生物。

对中央 12mm 宽的带状形成图案的 ITO 玻璃基板进行洗净和表面处理，在其上用旋转涂布器将涂布液 D-1、2、3、4、5、6 形成膜。将这些在 150℃ 的净化炉内加热 10 分钟，通过干燥和烧结分别形成 50nm 厚的薄膜。接着，对由涂布液 D-1、2、3、4、5、6 形成的膜，利用高压水银灯 (主波长 365nm) 以 5000mJ 照射量进行曝光。在其上利用旋转涂布上述涂布液 D-7，形成 100nm 的薄膜。最后，以与 ITO 的图案垂直交叉形成上部电极，掩膜蒸镀 0.5nmLiF、150nm 铝。将 ITO 电极的上部 Al 电极作为地址电极进行驱动，观测到发光。

01.03.25

测定制作元件的发光特性，得到图 11 所示辉度一电压特性。其中将没有设置含光催化剂层的试料取为 D—0。由于涂布液 D—4~6 和涂布液 D—3 几乎一样，所以由同一曲线表示。

如图 11 所示，与 D—0 比较，通过设置含光催化剂层，降低了驱动电压，提高了发光效率，添加了提高发光特性物质的 D—2、D—3，与发光效率稍有降低的 D—1 比较，以更低电压进行驱动，可知具有很高的辉度。

下表中，可知，添加了提高发光层特性物质的 D—4~6，与 D—1 比较，提高了发光效率。

发光效率 (cd/A)

10

	涂布液 D—0	0.35
	涂布液 D—1	1.05
	涂布液 D—2	0.70
	涂布液 D—3	0.62
15	涂布液 D—4	1.46
	涂布液 D—5	1.33
	涂布液 D—6	1.44

15

20

01.02.05

说 明 书 附 图

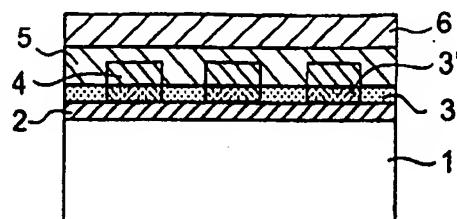


图 1(a)

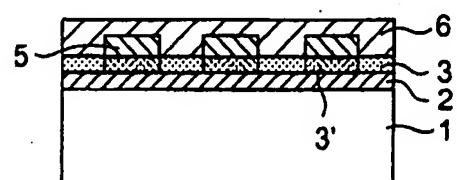


图 1(b)

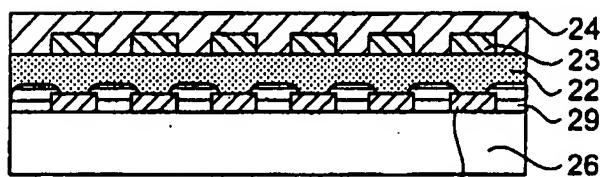


图 2

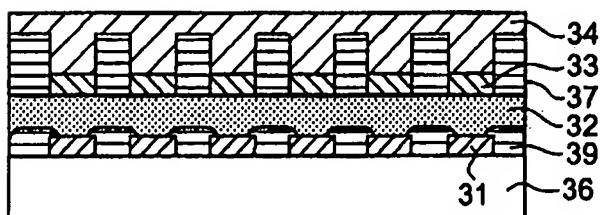


图 3

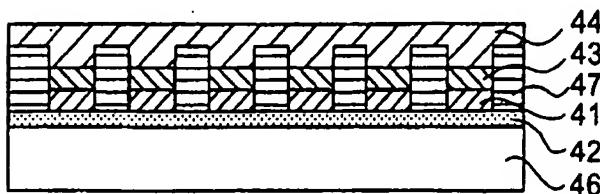


图 4

01.02.25

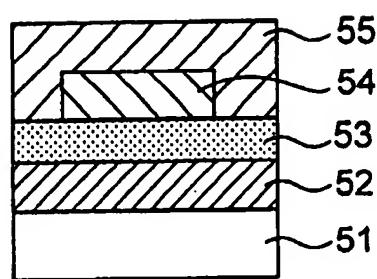


图 5

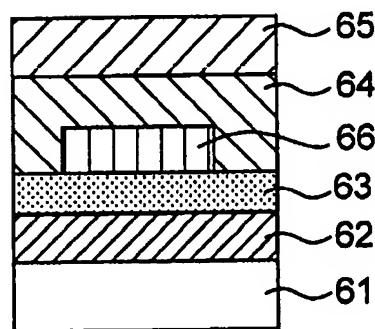


图 6

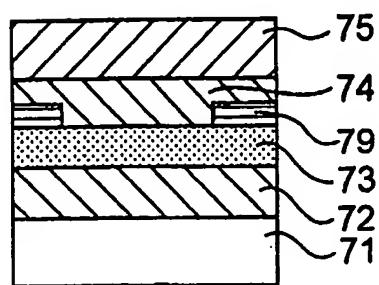


图 7

01-02-25

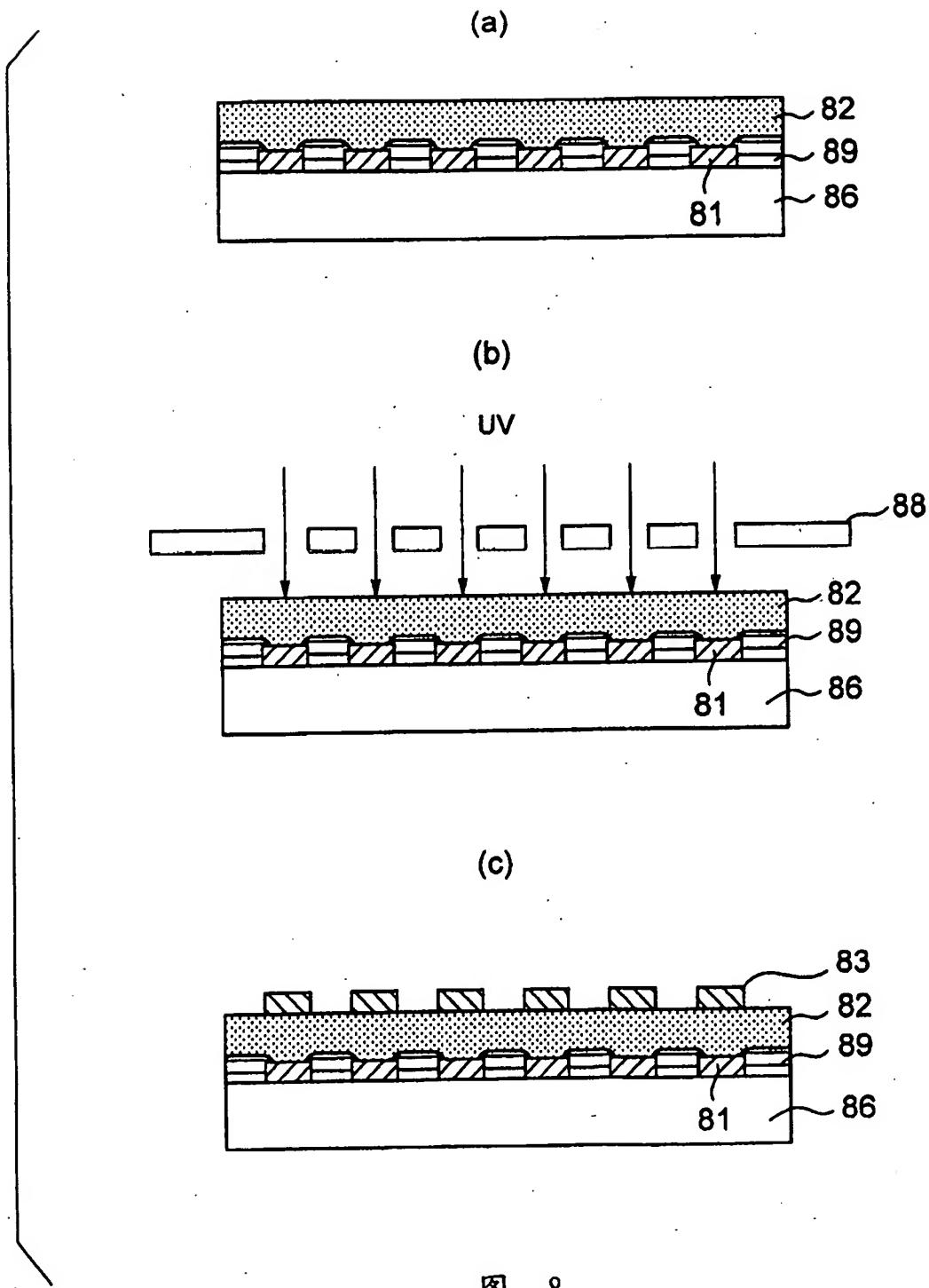


图 8

01.02.05

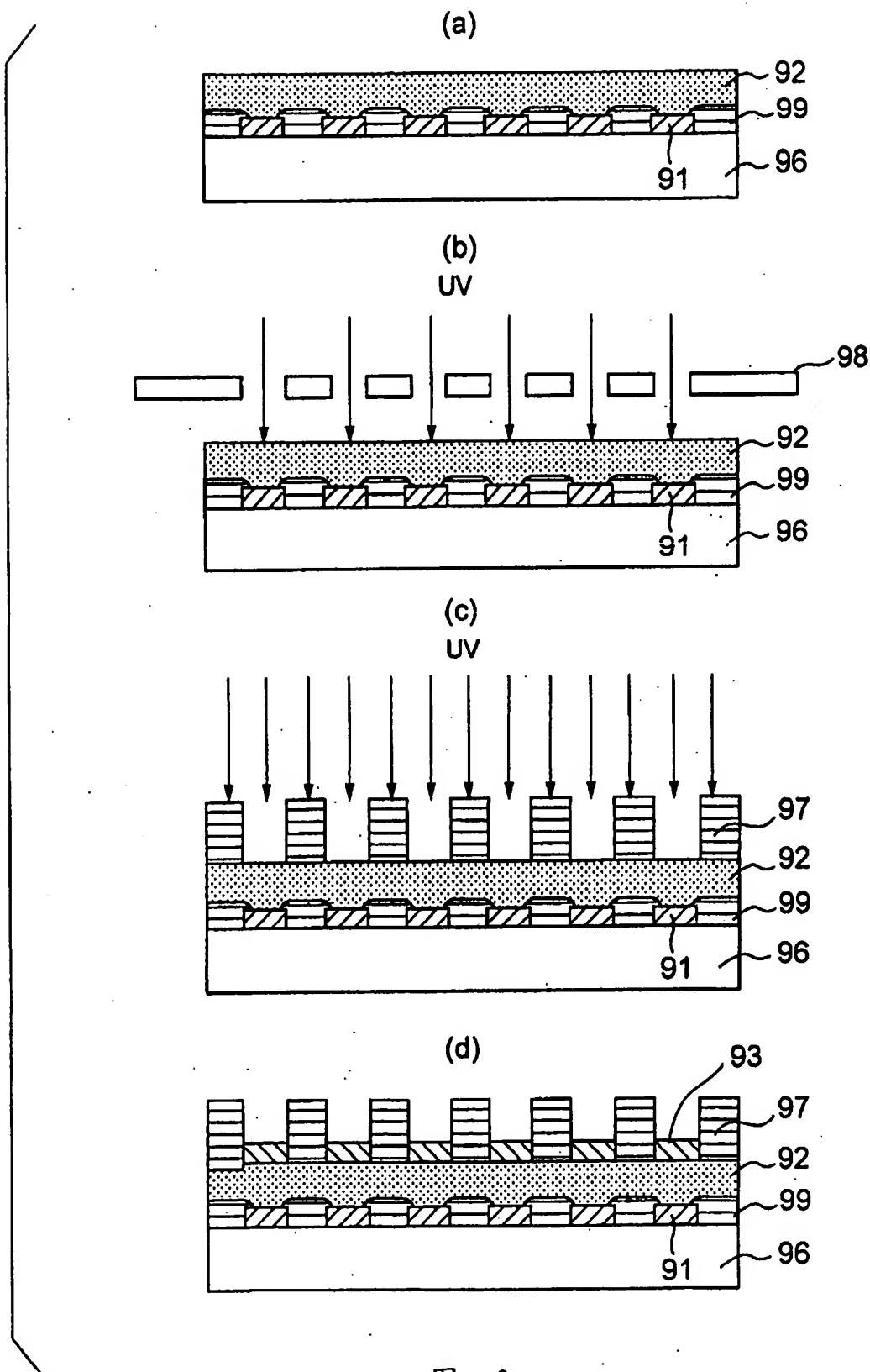


图 9

01.02.25

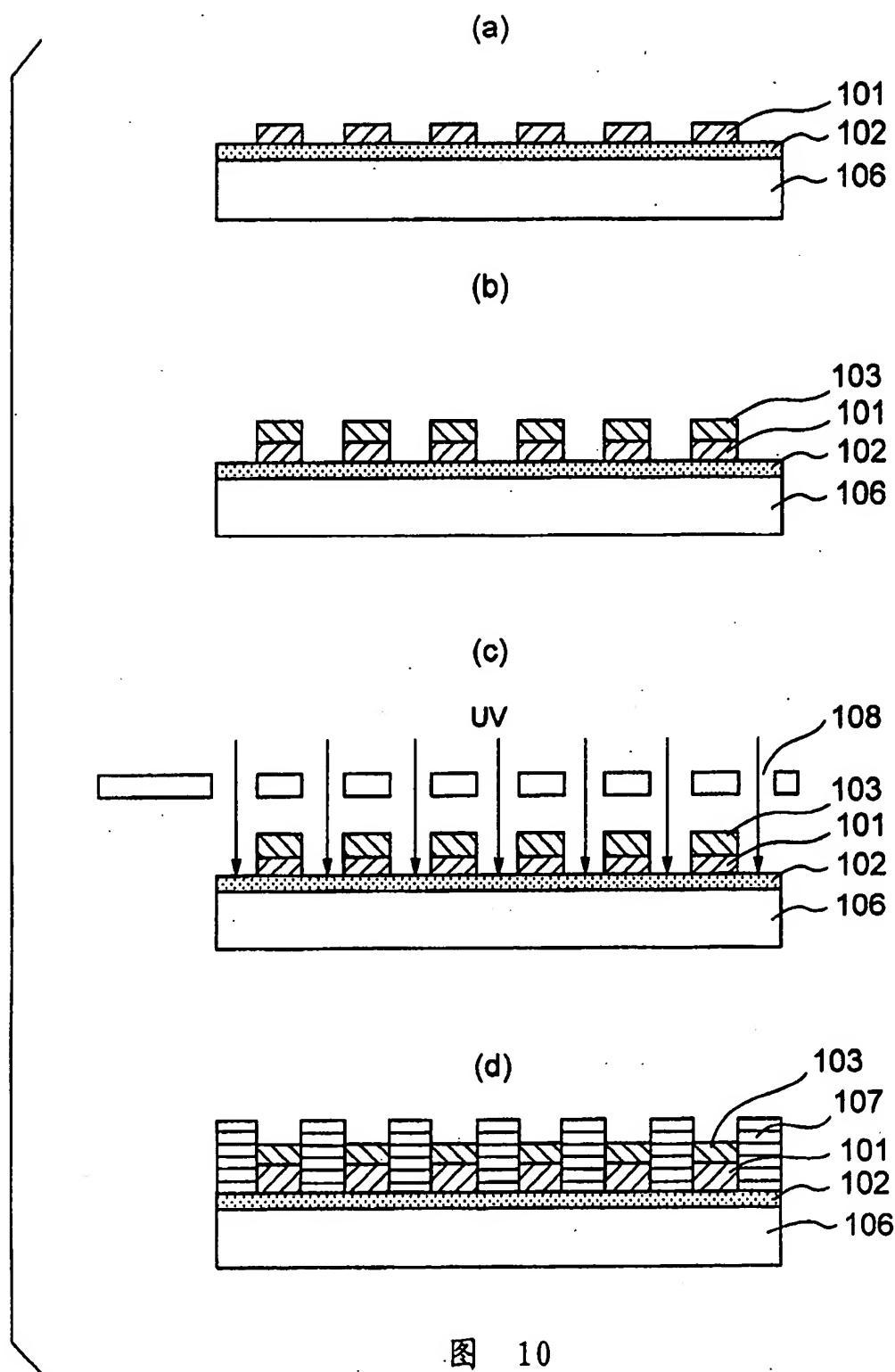


图 10

01.02.25

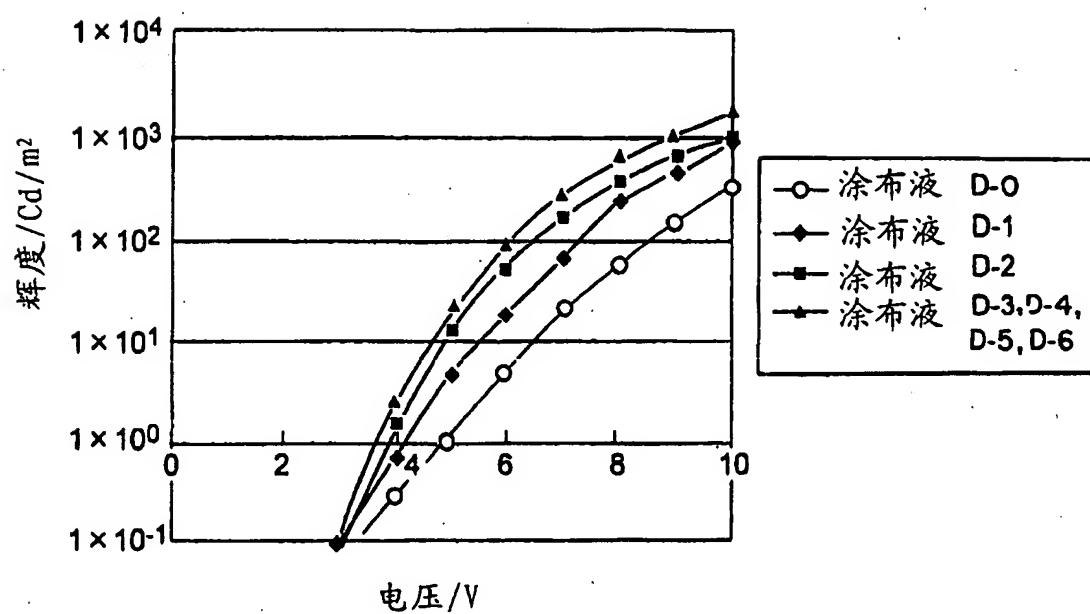


图 11